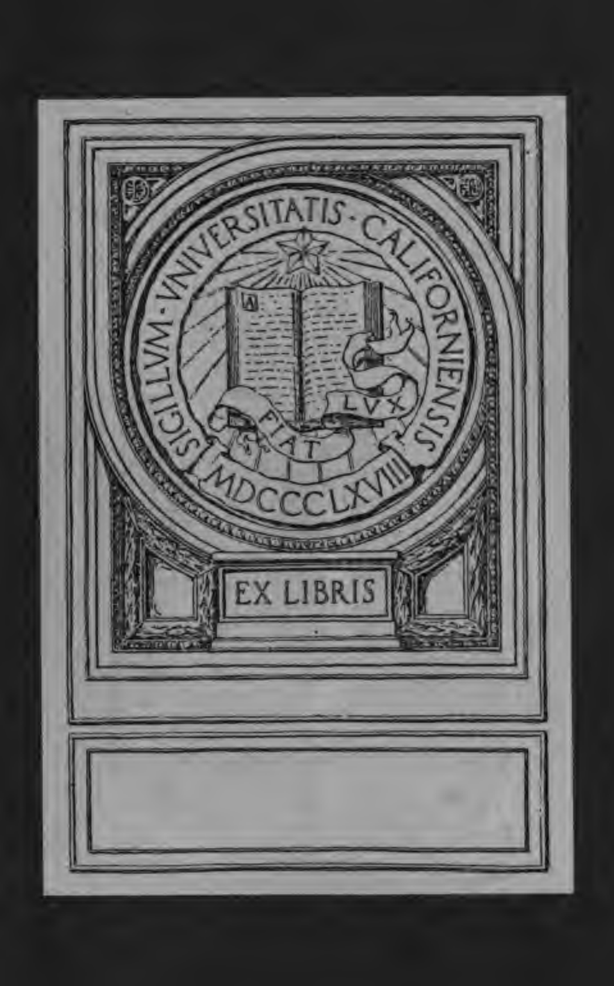
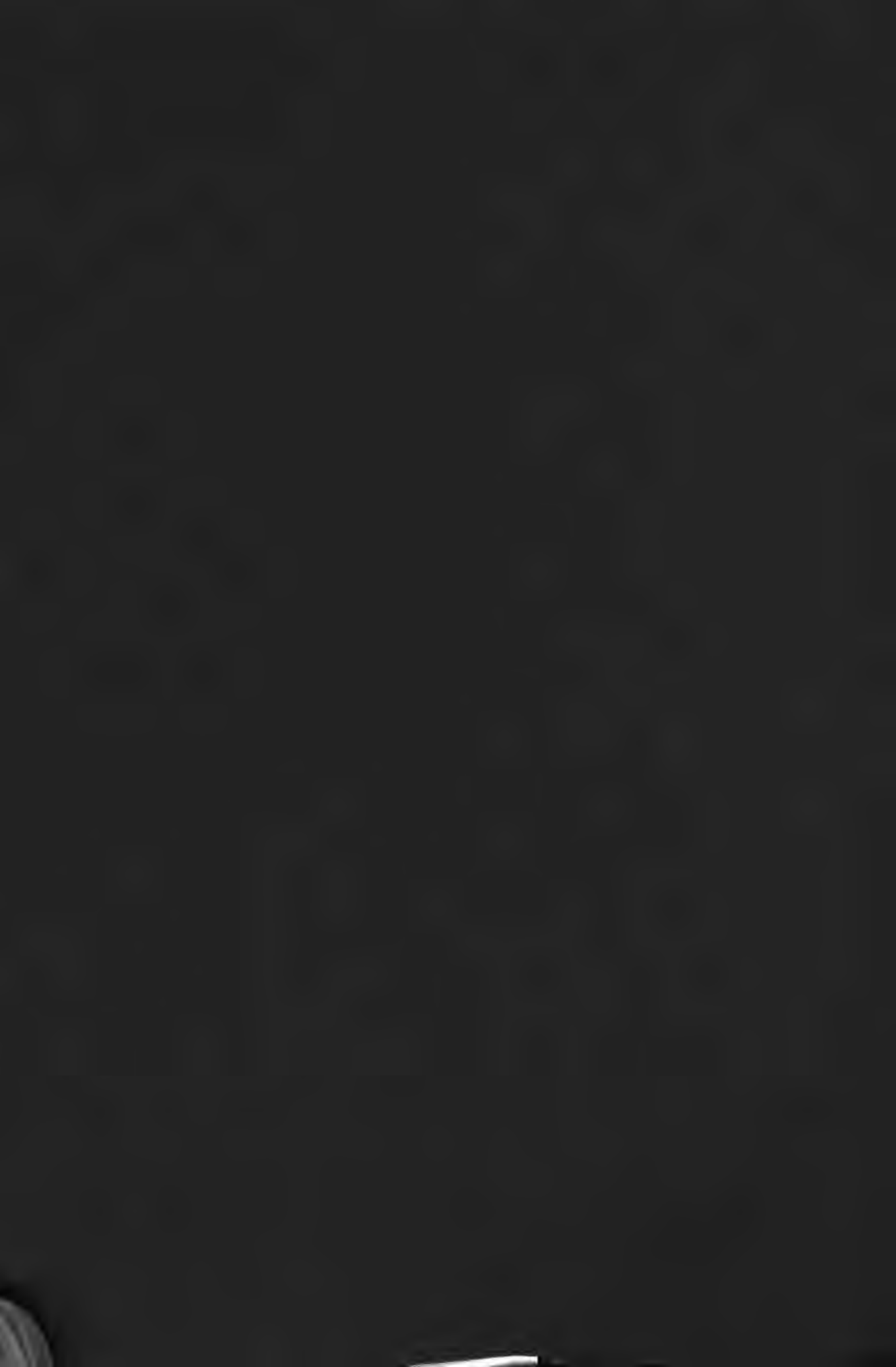



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS


EX LIBRIS
·M·K·M·
UNIVERSITY · OF · CALIFORNIA



LEHRBUCH

DER

TECHNISCHEN GASANALYSE.

KURZGEFASSTE ANLEITUNG

ZUR

HANDHABUNG GASANALYTISCHER METHODEN

VON BEWÄHRTER BRAUCHBARKEIT.

AUF GRUND EIGENER ERFAHRUNG BEARBEITET

VON

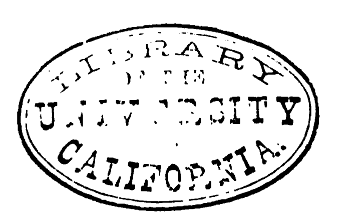
DR. CLEMENS WINKLER,

KÖNIGL. SÄCHS. BERGRATH,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KÖNIGL. SÄCHS. BERGACADEMIE FREIBERG.

MIT VIELEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.



FREIBERG,
J. G. ENGELHARDT'SCHE BUCHHANDLUNG (M. ISENSEE).
1885.



Vorwort.

Den Gasen, als den unsichtbaren Producten industriellen Schaffens, ist nur zu lange die Berücksichtigung versagt geblieben, auf welche sie, gleich dem greifbaren Stoffe, Anwartschaft haben. Seit wenigen Jahren erst ist in dieser Hinsicht ein Umschwung zum Besseren eingetreten und zwar datirt dieser von dem Zeitpunkte ab, wo die Untersuchung von Gasgemengen sich zu einem selbstständigen Zweige der analytischen Chemie zu entwickeln begann. Freilich bleibt noch immer viel zu wünschen übrig, aber man hat doch wenigstens angefangen, den Weg zu betreten, der verfolgt werden muss, wenn unser Zeitalter nicht später einmal der Vorwurf einer seiner Intelligenz unwürdigen Stoffverwüstung treffen soll. Heutzutage ist jedes grössere Fabriketablissement mehr oder minder mit gasanalytischen Untersuchungsapparaten ausgerüstet; den sprechendsten Beweis aber für die Ausbreitung der technischen Gasanalyse bildet die von Jahr zu Jahr steigende Nachfrage nach jungen, mit ihrer Handhabung vertrauten Chemikern, sowie ihre neuerliche Erhebung zum Lehrgegenstand bei mehreren technischen Hochschulen.

Bei solcher Sachlage muss die Herausgabe eines Lehrbuchs der technischen Gasanalyse als ein gerechtfertigtes Unternehmen erscheinen, ja ich trage mich mit der Hoffnung, dass sich dieselbe in mehr wie einer Hinsicht als fruchtbringend erweisen wird. Im Gegensatz zu der früher von mir herausgegebenen und vor nunmehr fünf Jahren vollendeten „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-Gase“, welche den Gegenstand in ungleich umfassenderer Weise und mit besonderer Bezugnahme auf den technischen Grossbetrieb behandelt,

ist das vorliegende Buch bestimmt, in knappen Zügen den Lehrgang vorzuzeichnen, mit dessen Hilfe es möglich wird, sich in kurzer Zeit die besten und bewährtesten gasanalytischen Methoden anzueignen, ein Lehrgang, den ich bei den practischen Uebungen im Laboratorium der hiesigen Königlichen Bergacademie seit einer Reihe von Jahren mit dem befriedigendsten Erfolge in Anwendung bringe.

Die bislang angewendeten Methoden zur Bestimmung brennbarer Gase auf dem Wege der Verpuffung oder der Verbrennung durch electrisch-glühende Drähte habe ich als unzweckmässig, ja selbst als unzuverlässig erkennen müssen. Bei Anwendung wässeriger Sperrflüssigkeiten haben Verpuffungen immer etwas Missliches, abgesehen davon, dass die Nothwendigkeit eines Sauerstoff- oder Knallgaszusatzes dieselben nicht practisch genug erscheinen lässt, und Gleiches gilt von der Anwendung eines zur Erzeugung hoher Hitzgrade ausreichenden, electrischen Stromes. Uebrigens wird man, was die Anforderung an Zeitersparniss anlangt, nie über eine gewisse Grenze hinausgehen können, wenn das Resultat auch wirklich richtig ausfallen soll, und ganz besonders gilt dies von der Bestimmung des schwer verbrennlichen Methans.

Bei der gedrängten Fassung des Buches mussten Autoren- und Quellenangaben unterbleiben. Die Auswahl der Methoden erfolgte nach dem Grundsatze, nur Selbsterprobtes zu bringen. Willkommen dürfte ein am Schlusse des Buches angefügtes Verzeichniss bewährter Bezugsquellen für Apparate zu Zwecken der technischen Gasanalyse und eine den Anhang bildende Reihe von Tabellen sein, deren letzte, eine höchst zweckmässige Reductionstafel, ich der Güte des Herrn Professor Dr. Leo Liebermann in Budapest zu danken habe.

Freiberg, am 24. September 1884.

Clemens Winkler.

Inhaltsverzeichniss.

Erster Abschnitt.

Zweiter Abschnitt.

Dritter Abschnitt.

Anhang.



Einleitung.

Allgemeines.

Die chemische Untersuchung von Gasgemengen zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile erfolgt des allgemeinen physikalischen Verhaltens der Gase halber in der Regel nicht durch Wägung, sondern durch Messung. Die Gasanalyse ist eine volumetrische Analyse und wird deshalb auch Gasometrie, gasometrische oder gasvolumetrische Analyse genannt.

Dementsprechend pflegt man das Ergebniss einer Gasuntersuchung nicht in Gewichtsprocenten, sondern in Volumenprocenten auszudrücken. War ausnahmsweise der eine oder der andere Gasbestandtheil durch Wägung bestimmt worden, so berechnet man hinterher aus dem gefundenen Gewichte das demselben entsprechende Volumen. Das zwischen beiden Grössen obwaltende Verhältniss ergiebt sich aus dem Litergewichte des zur Bestimmung gelangten Gases.

Da das Volumen eines Gases durch Feuchtigkeitsgehalt, Druck und Temperatur wesentlich beeinflusst wird, so misst man es in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande und unter den jeweilig in der Atmosphäre herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen, jedoch unter gleichzeitiger Beobachtung des Barometer- und des Thermometerstandes. Das auf solche Weise ermittelte Volumen (uncorrigirtes Volumen) unterliegt hinterher der Reduction auf den Normalzustand, d. h. durch Rechnung ermittelt man aus ihm dasjenige Volumen, welches das Gas in völlig trockenem Zustande, beim Normal-Barometerstande von 760^{mm} und der Normal-Temperatur von 0° haben würde (corrigirtes oder reducirtes Volumen). Bei rasch

verlaufenden oder keine besondere Genauigkeit erfordernden Messungen kann diese Correction unterbleiben.

Das analytische Verfahren, welches man bei der Untersuchung eines Gases einschlägt, besteht im Allgemeinen darin, dass man einen Gasbestandtheil nach dem anderen in eine Verbindung von anderem Aggregatzustand überführt. Die hierbei eintretende Volumenabnahme ergiebt dann direct oder indirect das Volumen des gesuchten Gasbestandtheils. Es lässt sich dies erreichen:

1) Durch directe Absorption. So werden z. B. Kohlensäure von Kalilauge, Sauerstoff von feuchtem Phosphor, Kohlenoxyd von salzsaurem Kupferchlorür aufgenommen, also in tropfbarflüssige Lösung übergeführt, was eine Verminderung des angewendeten Gasvolumens um ihren Betrag zur Folge hat.

2) durch Verbrennung. Wasserstoff verbrennt mit Sauerstoff zu liquidem Wasser. Hierbei vereinigen sich je 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, beide Gase gelangen zum Verschwinden und es tritt eine Contraction im Betrage von 3 Vol. ein. Durch Multiplication der beobachteten Volumenverminderung mit $^2/_3$ erhält man mithin das Volumen des vorhanden gewesenen Wasserstoffs.

3) Durch Verbrennung und darauf folgende Absorption des Verbrennungsproductes. Manche Gase sind zwar nicht direct absorbirbar, gehen auch bei der Verbrennung nicht in durchweg sich freiwillig condensirende Verbindungen über, liefern aber absorbirbare Verbrennungsproducte. So verbrennt z. B. Methan zu flüssigem Wasser und gasförmiger, durch Kalilauge absorbirbarer Kohlensäure. 1 Vol. Methan und 2 Vol. Sauerstoff (zusammen 3 Vol.) liefern dabei als gasförmig auftretendes Product 1 Vol. Kohlensäure. Die stattfindende Contraction beträgt demnach $3 - 1 = 2$ Vol. Es erhellt hieraus, dass sich das Volumen des im Gase enthalten gewesenen Methans auf dreierlei Weise finden lässt:

a. durch Division der die Verbrennung begleitenden Contraction durch 2;
b. durch Absorption der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure, deren Volumen demjenigen des Methans gleich ist;
c. durch Division der sich nach erfolgter Verbrennung und Kohlensäureabsorption ergebenden Volumenverminderung durch 3.

Gasbestandtheile, welche ihren Gaszustand nicht aufgeben, sich also weder durch Absorption, noch durch Verbrennung, noch durch Verbrennung und Absorption entfernen lassen, werden direct in Gasgestalt gemessen, bilden also den bei Beendigung der gasanalytischen Operation verbleibenden Rest. Als solcher tritt jedoch nur ein Gas, der Stickstoff, auf.

Die technische Gasanalyse muss es sich in erster Linie zur Aufgabe machen, mit thunlichst einfachen Hilfsmitteln und möglichst geringem Zeitaufwand zu Resultaten zu gelangen, welche, ohne Anspruch auf höchste Genauigkeit zu erheben, dem practischen Bedürfniss genügen. Während wissenschaftliche Untersuchungen nicht an Zeit und Stunde gebunden sind, gilt es, wenn es sich um die Controle eines Betriebes handelt, schnell, womöglich sofort, ein Bild von dessen jeweiligem Stande zu gewinnen, selbst wenn dieses Bild auch nur ein ohngefähres sein sollte. Untersuchungsresultate, welche erst nach Tagen oder Wochen in die Hände des Betriebsleiters gelangen, sind für denselben in den meisten Fällen fast werthlos, und käme ihnen auch die höchste Genauigkeit zu. Es ist dies wohl zu berücksichtigen, wenn es sich um die Ausarbeitung gasanalytischer Methoden handelt, und erfreulicherweise haben die Fortschritte der letzten Jahre gezeigt, wie, trotz Vereinfachung des Untersuchungsverfahrens, die Genauigkeit der gasanalytischen Ergebnisse stetig zugenommen hat.

Zum Messen der Gase dienen Messgefässe von geeigneter Construction, die nach dem metrischen System geaicht und getheilt sind und innerhalb deren dieselben zur Absperrung gebracht werden. Als Sperrflüssigkeit soll in der Regel nur reines Wasser verwendet werden. Quecksilber ist nach Möglichkeit, Salzlösungen, Glycerin und Oele, die nicht den mindesten Vortheil, wohl aber viele Unbequemlichkeiten mit sich bringen, sind gänzlich zu vermeiden. Hat man es mit Gasen zu thun, die reichlich vom Wasser aufgenommen werden, so bewirkt man ihre Absperrung und Messung entweder unter Vermeidung aller Sperrflüssigkeit nur zwischen Glashähnen, oder man entfernt und bestimmt den löslichen Gasbestandtheil zunächst durch Absorption unter Anwendung eines chemisch wirksamen Lösungsmittels von bekanntem Wirkungswerthe und unterwirft dann erst den nichtabsorbirbaren Gasrest der gasvolumetrischen Analyse. In solchem Falle erfolgt also die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils auf titrimetrischem Wege. Zu Umgehung

aufhältlicher Rechnungen empfiehlt es sich, den Wirkungswerth der Titerflüssigkeit in Beziehung zum Volumengewichte des absorbirbaren Gases zu bringen, derart, dass die Titerflüssigkeit dann als normal zu betrachten ist, wenn ein Volumen derselben gerade ein Volumen (corrigirt gedacht) des betreffenden Gases aufzunehmen im Stande ist.

Die Bestimmung eines Gasvolumens kann demgemäss erfolgen:

a. durch directe Messung,
b. durch Titrirung,
c. durch Wägung.

Die Gasabsorption wird entweder innerhalb der Messapparate oder besser ausserhalb derselben in besonderen Absorptionsgefässen vorgenommen. Gasverbrennungen erfolgen immer ausserhalb der Messgefässe. Während der gasanalytischen Operation hat man darauf zu achten, dass Druck und Temperaturverhältnisse keine wesentliche Aenderung erfahren und namentlich sollen Arbeitsraum, Sperr- und Absorptionsflüssigkeiten gleiche Temperatur aufweisen, wie auch Luftzug, strahlende Wärme und andere das Volumen des Gases verändernde äussere Einflüsse selbstverständlich von den Untersuchungsapparaten ferngehalten werden müssen.



Erster Abschnitt.

Die Wegnahme der Gasproben.

Die Entnahme einer Gasprobe wird je nach Umständen in verschiedenartiger Weise stattfinden können, erfolgt aber in der Regel durch Absaugen des Gases unter Anwendung eines Aspirators. Bevor die Gasprobe zur Auffangung gelangt, ist für vollkommene Entfernung der Luft aus den Leitungsröhren und sonstigen Zwischenapparaten Sorge zu tragen, und diese lässt sich erreichen, indem man dem Leitungsrohr dicht vor seiner Ausmündung in das Sammelgefäss eine **T**-Abzweigung giebt, deren seitlicher Arm mit einer kleinen Saugpumpe aus Kautschuk in Verbindung steht. Mit Hilfe dieser Saugpumpe gelingt es leicht, die zwischen Entnahmestelle und Sammelgefäss befindliche Luft zu entfernen und die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, so dass mit dem Beginn der Probenahme einzig dieses in das Sammelgefäss überzutreten vermag. Steht das zu untersuchende Gas unter Druck, vermag es also freiwillig auszuströmen, so wird selbstverständlich die Anwendung einer Saugpumpe entbehrlich.

1. Saugrohre.

Um irgend einem Raum, z. B. einem Ofen, einem Canal, einem Schornstein u. s. f., eine Gasprobe zu entnehmen, führt man in denselben an geeigneter Stelle ein an beiden Seiten offenes Rohr, ein Saugrohr, ein und verbindet das nach aussen gekehrte Ende desselben durch einen Kautschukschlauch mit der Auffangevorrichtung. Dem Saugrohr mehrere Abzweigungen

oder, wie in Fig. 1, einen Schlitz zu geben, in der Absicht, auf solche Weise mit grösserer Sicherheit eine *Durchschnittsprobe* zu erlangen, hat wenig Nutzen. Denn wenn man auch dem leichteintretenden Verstopfen des Schlitzes durch Russ, Flugstaub etc., durch Anbringung eines verschiebbaren Ausputzers vorbeugen kann, so liefert gedachte Vorrichtung doch schon um deshalb keine ganz zuverlässige Durchschnittsprobe, weil die Geschwindigkeit des einen Canal passirenden Gasstroms nicht allenthalben dieselbe ist und sich namentlich in der Nähe der Wandungen in Folge der eintretenden Reibung beträchtlich vermindert. Ausserdem aber erfolgt das Ansaugen des Gases an dem dem Aspirator zunächst liegenden Schlitzende mit grösserer Lebhaftigkeit als an dem weiter entfernten. Bis jetzt existirt kein Verfahren, einem in Bewegung befindlichen Gasstrom eine Probe

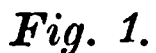


Fig. 1.



zu entnehmen, von der man sagen könnte, dass sie den absolut richtigen Durchschnitt der ganzen Gasmasse darstelle, wohl aber kann man der Wahrheit sehr nahe kommen, wenn man von der Entnahmestelle einen starken *Hauptstrom* ableitet und von diesem mit Hilfe eines eingeschalteten **T**-Rohres einen schwachen *Nebenstrom* abzweigt, welcher letztere dann die Durchschnittsprobe bildet.

Das Material, aus welchem das Saugrohr besteht, ist so zu wählen, dass es dem herrschenden Temperaturgrad widersteht und keine chemische Einwirkung auf das abzusaugende Gas äussert.

Wo es irgend möglich ist, wendet man *Saugrohre aus Glas* an, weil diese sich leicht herrichten, einsetzen und reinigen lassen und weil sie ferner keinen Angriff erleiden, sowie umgekehrt die Beschaffenheit des Gasgemisches nicht verändern. Gestattet es die Temperatur, so setzt man das Glasrohr einfach mit Hilfe eines durchbohrten Korkes oder Kautschukpfropfens ein, so z. B. bei der Entnahme von Röst- oder Bleikammer-

gasen (Fig. 2). In der Regel braucht in solchem Falle das Bleiblech einfach angebohrt zu werden, doch kann man zu besserer Haltbarkeit und dichterem Schlusse auch eine flaschenhalsartige Tubulatur auflöthen.

Das blosse Einbohren eines Loches genügt auch, wenn in dem Mauerwerke eines Schornsteins oder Abzugcanals eine Oeffnung zur Aufnahme des mit Kork versehenen Glasrohres geschafft werden soll. Besser aber und namentlich bei häufig wieder-

Fig. 2.

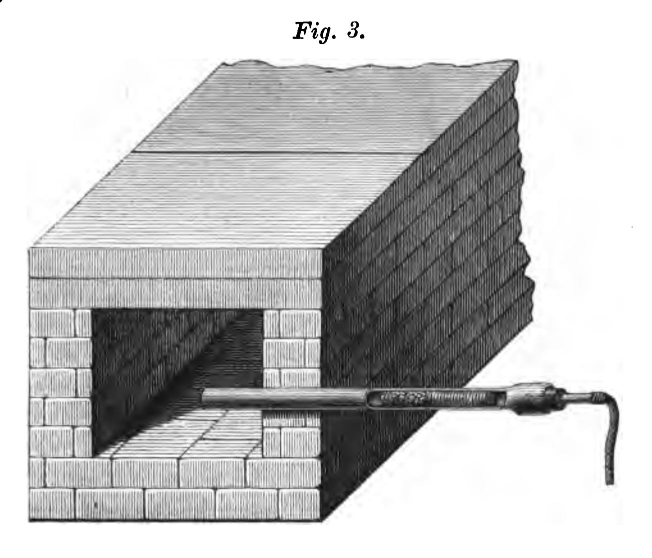


kehrender Wegnahme von Gasproben empfehlenswerth ist es, in die eingebohrte Oeffnung ein gekröpftes Porzellanrohr zu schieben, es mit Thon und Chamotte ein- für allemal darin festzukitten und dann erst in dessen Kropf das Glasrohr mit seinem Korke dicht einzusetzen.

Saugrohre aus Porzellan wendet man an, wenn die Temperatur des Raumes, dem man die Gasprobe entnehmen will, so hoch ist, dass Glas erweichen würde. Man wählt dann das Porzellanrohr ziemlich lang, so dass es beträchlich über die Aussenwand des Gemäuers hinausragt, und kann erforderlichen-

falls den hervorragenden Theil mit engmaschigem Drahtgewebe füllen, wodurch zumeist eine hinlängliche Abkühlung des durchpassirenden Gases erreicht wird. Ist endlich das Gas mit Russ oder Flugstaub beladen, so giebt man dem herausragenden Rohrtheil eine Füllung von Amianth oder Glaswolle, welche die fortgeführten festen Partikel zurückhält (Fig. 3). Porzellanrohre müssen gut vorgewärmt werden, wenn sie nicht springen sollen; unglasirte Thonrohre, die man zuweilen an ihrer Stelle verwendet, zeigen sich zwar minder empfindlich gegen Temperaturwechsel, sind aber nicht gasdicht und deshalb nicht empfehlenswerth.

Fig. 3.

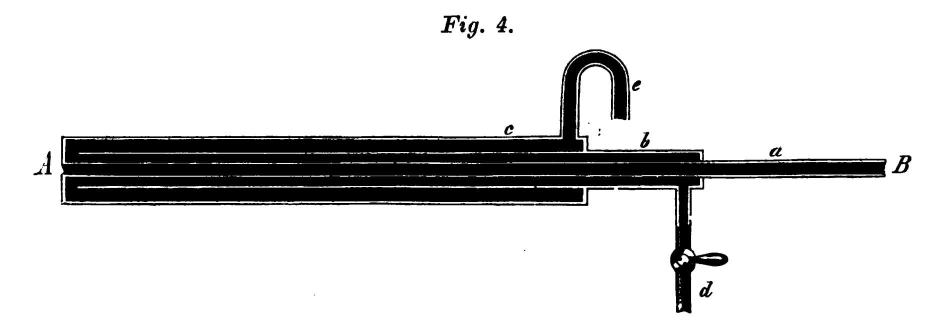


Saugrohre aus Metall (Eisen, Messing, Kupfer, Silber, Platin) sind durch Unzerbrechlichkeit ausgezeichnet und lassen sich überall da anwenden, wo die Temperatur nicht so hoch steigt, dass Schmelzung des Metalls, Durchlässigkeit oder chemische Einwirkung desselben gegenüber dem Gase zu befürchten stehen. Unangenehm bemerkbar macht sich aber das grosse Wärmeleitungsvermögen metallener Rohre; Korke können darin Verkohlung erleiden, angesteckte Kautschukschläuche pflegen festzukleben, zu erweichen, ja zu schmelzen. Trotzdem ist man in vielen Fällen auf die Anwendung metallener Saugrohre angewiesen und deshalb kann es zur Vermeidung der gedachten Uebelstände nöthig werden, dieselben mit Wasserkühlung zu versehen. Damit die Kühlung sich auf die ge-

sammte Rohrlänge erstrecke, giebt man dem Rohre folgende Einrichtung:

Drei verschieden weite Röhren aus Kupferblech von 1—2^{mm} Stärke sind in der durch Fig. 4 veranschaulichten Weise combinirt. Das innerste Rohr *a* ist 5^{mm} weit und bildet das eigentliche Saugrohr; um dieses legt sich ein zweites 12^{mm} weites Rohr *b*, welches an einem Ende dicht verlöthet ist, während das nach *A* hin gelegene Ende offen bleibt. Dieses Rohr hat einen seitlichen, mit Hahn versehenen Rohransatz *d*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser zuzuführen. Den äusseren Mantel bildet das 20^{mm} weite Rohr *c*, welches am Ende *A* mit der Röhre *a*, an dem nach *B* hin gelegenen Ende dagegen mit dem Rohre *b* verlöthet ist. Auch *c* hat einen Röhrenansatz *e*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser, nachdem es sich auf seinem Wege durch

Fig. 4.



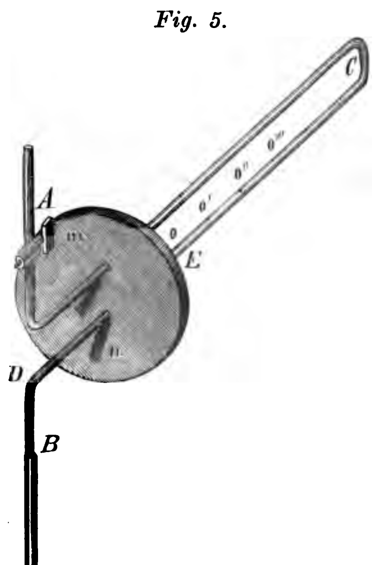
die Röhren *b* und *c* erhitzt hat, wieder abzuführen. Die Länge des Rohres *AB* kann man verschieden wählen; in den meisten Fällen werden 0,6 bis 0,7^{m} genügen. Zu- und Abfluss müssen so weit gewählt werden, dass ein rascher Wasserdurchgang stattfinden und keinesfalls Dampfbildung eintreten kann.

Will man mit Hilfe dieser Röhrencombination ein Gasgemisch aus einem heissen Ofenraum absaugen, so bohrt man zunächst die Ofenwand an einer geeigneten Stelle an, so dass eine etwa 3^{cm} weite Oeffnung entsteht. Darauf setzt man das Hahnrohr *d* durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserleitung in Verbindung, öffnet den Hahn und schiebt, sobald bei *e* das Wasser auszufliessen beginnt, das Rohr durch die Oeffnung in den Ofenraum ein. Die Fuge lutirt man gleichzeitig mit einem nassen Gemisch von Chamotte und Thon. Nun kann man das Rohrende *a* mit dem Sammelgefäss für das Gas und dem Aspirator in Verbindung setzen, um die Gasprobe abzusaugen. Natürlich

hat man für stetigen und reichlichen Wasserdurchfluss Sorge zu tragen und darf diesen erst unterbrechen, nachdem das Rohr wieder aus dem Ofen entfernt worden ist.

Sehr heisse Gase sind immer langsam und unter gleichzeitiger sorglicher Abkühlung abzusaugen, weil ihre Bestandtheile sich im Zustande der Dissociation befinden können. Durch die Untersuchung derartiger, bei gewaltsamer Abkühlung theilweise dissociirt bleibender Gasgemenge würde man möglicherweise zu sehr irrigen Schlüssen verleitet werden und namentlich hätte man die dann leicht eintretende Coexistenz von Sauerstoff und Kohlenoxyd zu gewärtigen.

Fig. 5.



Die Abkühlung ist auch in anderer Weise, durch unmittelbare Berührung des Gases mit Wasser, herbeizuführen versucht worden. Das hierbei verwendete Kupferrohr (Fig. 5) hat 6—8 mm Weite und ist U-förmig gebogen. Der Theil *EC*, welcher in das heisse Gasgemisch eingeführt wird, trägt eine Anzahl enger Sägenschnitte 0, 0′, 0″, 0‴, welche zum Ansaugen des Gases dienen. *mn* ist eine Kupferscheibe, mittelst welcher die Röhre an der Aussenwand des durchbrochenen Ofengemäuers befestigt wird.

Um den Apparat in Gang zu setzen, öffnet man den Hahn *A* und lässt Wasser zutreten, welches durch die gebogene Röhre *ACB* hindurch und mit Hilfe eines Kautschukschlauches nach einem mit Wasser gefüllten Gasbehälter abfliesst, woselbst Wasser und mitgerissenes Gas sich separiren. Anfangs spritzt etwas Wasser durch die Sägenschnitte aus, doch bald verrichtet das Rohr *CDB* die Dienste eines Hebers, und wenn der Hahn *A* richtig gestellt ist, so wird durch die Sägenschnitte Gas angesogen, welches sich nun im Gasbehälter sammelt.

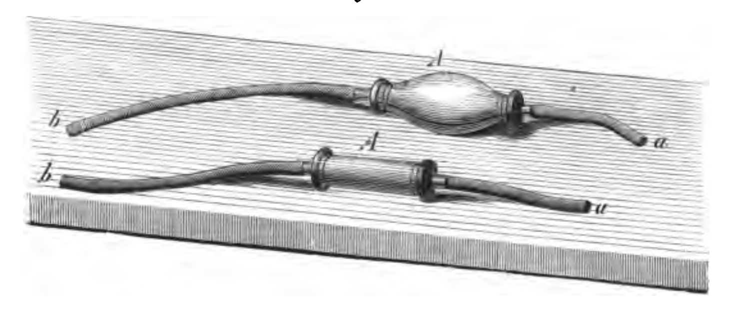
Da bei dieser Art des Absaugens das Gas in innige Berührung mit einer grossen Wassermenge kommt, so kann es nicht ausbleiben, dass gewisse Gasbestandtheile, z. B. Kohlensäure, in beträchtlichem Maasse absorbirt werden. Deshalb kann diese Art

der Probenahme nur beschränkte Anwendung finden, vermag aber z. B. in solchen Fällen gute Dienste zu leisten, wo es sich nur um die Feststellung des Mengenverhältnisses zwischen solchen Gasbestandtheilen handelt, welche, wie Sauerstoff und Stickstoff, nur geringe Löslichkeit in Wasser besitzen.

2. Saugvorrichtungen.

Während im letzterwähnten Falle das Ableitungsrohr gleichzeitig den Aspirator bildet, bedient man sich in der Regel bei der Entnahme von Gasproben einer gesonderten Saugvorrichtung. Als solche können u. A. die einfach construirten Saug- und Druckpumpen aus Kautschuk dienen, wie man sie von ver-

Fig. 6.

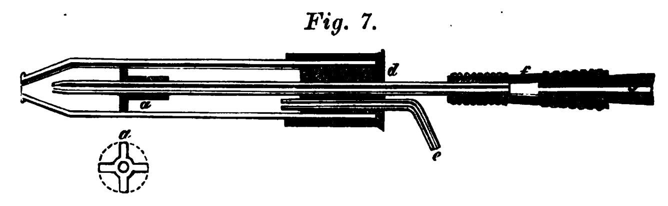


schiedener Grösse im Handel findet (Fig. 6). Dieselben bestehen aus einem starkwandigen Behälter *A* mit beiderseitigen cylindrischen Ansätzen, in welche gedrehte und durchbohrte Holzspunde eingesetzt sind, die innerlich Ventile einfachster Art (Lederplättchen mit Pappeverstärkung) tragen. An diese Spundverschlüsse sind Kautschukschläuche angesetzt, denen man zu besserer Unterscheidung verschiedene Länge zu geben pflegt; das kürzere, etwa 20 ^{cm} lange Schlauchstück *a* bildet das Saugrohr, das längere von 40 ^{cm}, *b*, das Blas- oder Druckrohr. Beim Zusammendrücken des Behälters *A* mit der Hand oder dem Fusse entleert sich sein Gasinhalt durch *b*, beim Aufheben des Druckes nimmt das elastische Gefäss die frühere Gestalt wieder an und füllt sich dabei durch *a* mit einem neuen Quantum Gas. Durch fortgesetzten Wechsel in diesen Manipulationen lassen sich in Kürze bedeutende Mengen Gas ansaugen und

weiterdrücken, in der Minute 12 bis 18 l, und die Ventile schliessen dicht genug, um einen Druck von mehreren Metern Wassersäule zu überwinden. Diese Vorrichtung ist höchst bequem, wenn es gilt, eine leere Flasche, eine Röhre oder irgendwelches Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase vollzupumpen. Man kann dann ganz ohne Sperrflüssigkeit arbeiten, muss aber das fragliche Gas reichlich zur Verfügung haben, denn es lässt sich annehmen, dass die Verdrängung der vorhandenen Luft erst dann ihr Ende erreicht, wenn mindestens das Fünffache ihres Volumens an Gas das Gefäss passirt hat.

Wo gespannter Wasserdampf zur Verfügung steht, kann man sich zum continuirlichen oder doch lange fortgesetzten Absaugen von Gasen eines Dampfstrahl-Aspirators bedienen (Fig. 7). Ein ca. 3 cm weites starkwandiges Glasrohr, oder statt dessen auch ein Metallrohr, von 20 bis 25 cm Länge, ist vorn zu einer Oeffnung von 6 mm Weite verjüngt; in seiner Längsachse

Fig. 7.



sitzt ein engeres Dampfzuleitungsrohr derart, dass dessen auf 2 mm lichte Weite verjüngte Spitze etwa 12 mm hinter die Oeffnung des äusseren Rohres zurücksteht. In der Nähe der Ausströmungsöffnung ist das Dampfrohr durch eine übergeschobene Tülle *a* aus Holz oder Metall centrirt, am anderen Ende sitzt es fest in dem Korke *b*, dessen zweite Durchbohrung das Rohr *e* trägt, durch welches die Ansaugung des zu aspirirenden Gases erfolgt. Um diesem Korkverschluss grössere Dauerhaftigkeit zu geben, verkleidet man ihn mit einer Kittschicht *c* und bewirkt hierauf den Abschluss durch eine über das äussere Rohr geschobene Hülse aus Messingblech *d*. Der Anschluss des Aspirators an die Dampfleitung *g* muss durch ein Stück Gummischlauch mit Leinwandeinlage *f* erfolgen, weil gewöhnlicher Kautschukschlauch dem Dampfdruck nicht widersteht.

Ausser diesen „trockenen" Aspiratoren existiren in grosser Anzahl solche mit Wasserabsperrung.

Nicht selten macht sich die continuirliche, lange andauernde Absaugung eines Gases nöthig, sei es, um dessen Volumen im

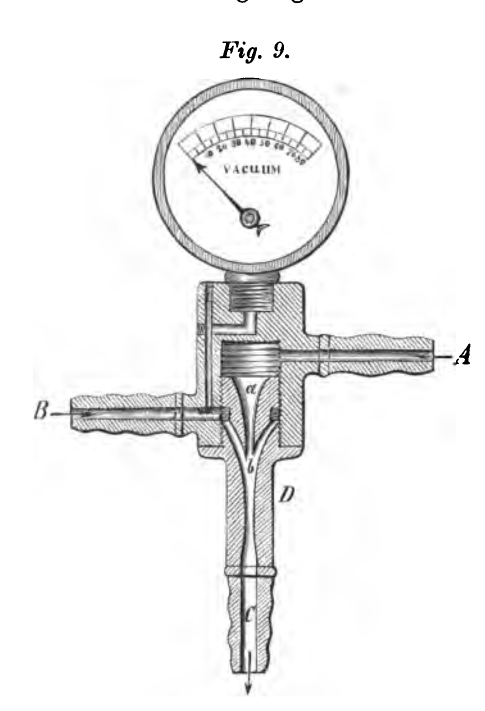
Gaszähler zu messen, oder ihm eine verjüngte Probe zu entnehmen, oder einen in minimaler Menge vorhandenen Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen. In solchem Falle bedient man sich gewöhnlich jener Saugvorrichtungen, bei denen das Gas durch einen fliessenden Wasserstrahl mit fortgerissen wird und deren Wirksamkeit eine so bedeutende sein kann, dass sie im Stande ist, den Druck der Atmosphäre zu überwinden. Von diesen in grosser Zahl construirten Apparaten mögen nachstehend nur einige der bewährtesten Erwähnung finden:

Fig. 8.

Die Bunsen'sche Wasserluftpumpe (Fig. 8.) besteht im Wesentlichen aus dem cylindrischen Glasgefässe *A*, in dessen obere Verjüngung ein engeres Glasrohr eingeschmolzen ist, welches einerseits mit dem Glasgefässe *B* communicirt, andererseits sich beinahe bis in die untere Verjüngung von *A* erstreckt, woselbst es in eine feine Oeffnung endet. An diese untere Verjüngung ist ein 8 ^{mm} weites, 10 bis 12 ^{m} langes Bleirohr *b* vertical angesetzt, dessen unteres Ausgangsende man aufbiegt, so dass es einen Wasserverschluss zu bilden vermag. Der seitliche Rohransatz *a* steht mit einem Wasserbehälter oder der Wasserleitung in Verbindung, der Wasserzufluss, welcher nicht unter Druck zu erfolgen braucht, lässt sich durch einen starken Schraubenquetschhahn völlig absperren, durch einen zweiten ein- für allemal reguliren. Lässt man nun durch *a* Wasser einfliessen, so füllt sich das Bleirohr *b* mit einer das Gewicht der Atmosphäre balancirenden Wassersäule und der nachfliessende Wasserstrom reisst durch *c* Luft mit sich, um sie erst am unteren Austrittsende des Bleirohres wieder freizugeben. Bleibt *c* geöffnet, so findet ein fortgesetztes, starkes Ansaugen von Luft statt, so lange der Wasserzufluss nicht unterbrochen wird; schliesst man dagegen *c* oder einen damit communicirenden Raum ab, so erfolgt Luftleere,

entsprechend der Toricelli'schen Leere des so gebildeten Wasserbarometers. Die Einschaltung des Gefässes *B* ist für den Zweck der Aspiration unwesentlich; es soll namentlich zur Condensation etwa mitgerissener Flüssigkeit dienen, die man zeitweilig durch *f* ablassen kann. Das Rohr *d* vermittelt die Verbindung mit einem Quecksilbermanometer, welches das Fortschreiten der Evacuation angiebt, *e* ist die Fortsetzung des Saugrohres *c* und wird mit dem Raume verbunden, den man auspumpen, oder aus dem man eine Gasprobe absaugen will. Die Bunsen'sche Wasserluftpumpe erfordert keinen Wasserdruck, aber die erwähnte beträchtliche Fallhöhe, welche indessen, sofern es sich nicht um vollständige Evacuirung, sondern um blosse Gasabsaugung handelt, bis auf 1 ^{m} und darunter verkürzt werden kann. Das lange Bleirohr *b* kann dann ganz weggelassen und durch ein Stück Gummischlauch mit aufgebogenem Glasrohrende ersetzt werden.

Fig. 9.



Die Wasserstrahlpumpen, wie sie von Arzberger und Zulkowsky, H. Fischer, Gebr. Körting, Th. Schorer u. A. construirt worden sind, besitzen ausgezeichnetste Wirksamkeit und beanspruchen keine Fallhöhe für das daraus abfliessende Wasser, dagegen muss das Wasser unter einem Druck von 5 bis 10 ^{m} Wassersäule in dieselben eintreten. Die vielfach variirte Construction ist aus Fig. 9 ersichtlich. Das Wasser tritt bei *A* ein, strömt durch die 1 ^{mm} weite Düse *a*, reisst die durch *B* zutretende Luft mit sich fort, passirt die Enge bei *b* und fliesst durch *C* ab. Die drei Rohrmündungen *A B* und *C* können durch Gummischläuche mit den entsprechenden Leitungen verbunden werden, der Hals *D* wird in ein Stativ eingeklemmt. Ein kleines auf-

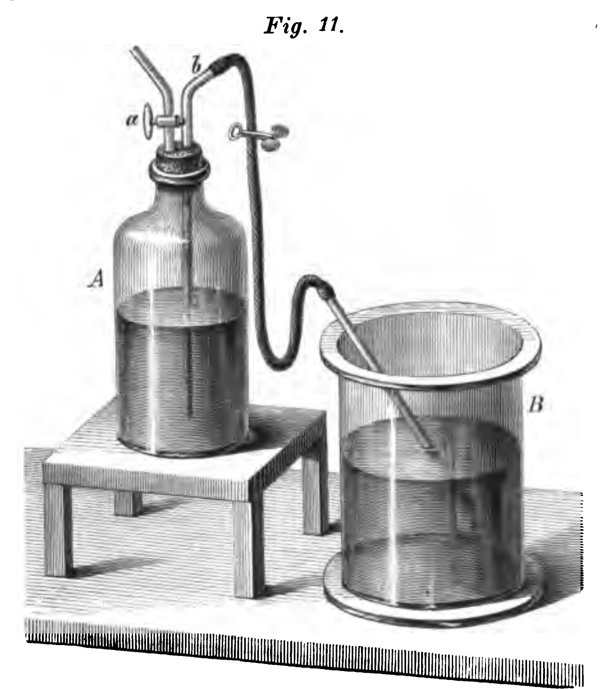
geschraubtes, mit *B* communicirendes Vacuummeter zeigt den Grad der eintretenden Druckverminderung an.

Fig. 10.

Der Finkener'sche Sauger (Fig. 10) beruht auf demselben Princip, ist aber einfacherer Art und besteht in allen seinen Theilen aus Glas. Durch das zur Spitze ausgezogene Rohr *a* strömt Wasser unter dem Druck der Wasserleitung ein, ergiesst sich in das oben glockenförmig ausgeschweifte, in der Mitte verengte und nach unten wieder erweiterte Rohr *c* und saugt dabei durch *b* Luft an, welche dann, ein schäumendes Gemenge mit dem abfliessenden Wasser bildend, durch *c* austritt.

Eine andere Art von Vorrichtungen gestattet nicht allein die Absaugung, sondern auch die gleichzeitige Aufsammlung, unter Umständen sogar die Messung des Gases, oder doch diejenige des im Wasser nicht merklich löslichen Theiles desselben. Häufig ist es der Untersuchungsapparat selbst, z. B. die Gasbürette oder die geaichte Sammelflasche, welchen man als Saugvorrichtung benutzt, indem man ihn mit Wasser füllt und dieses, entweder gleich innerhalb der zu untersuchenden Atmosphäre oder aber nach Verbindung des Apparates mit dem Saugrohre, zum Ausfluss bringt.

Fig. 11.



Will man etwas grössere Gasmengen absaugen, so kann man sich einer Saugflasche bedienen, wie sie in Fig. 11 abgebildet ist. Diese Flasche *A*, welche erhöht auf ein Holzbänkchen gestellt wird, hat in ihrem Verschlusspfropfen

von Kautschuk einen Glashahn *a* und ein bis fast auf den Boden reichendes Rohr *b*, welches aussen durch einen Gummischlauch mit einem geraden Glasrohr verbunden ist, genügend lang, um durch diesen Heber ein völliges Ausfliessen des in der Flasche befindlichen Wassers bewirken zu können. Der verbindende Gummischlauch kann durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen werden, welcher zugleich die Regulirung des Ausflusses nach dem nebenstehenden Gefässe *B* gestattet. Vor der Probenahme wird die Saugflasche durch Niveauveränderung mit Hilfe des Hebers so gefüllt, dass keine Luftblasen darin bleiben und das Wasser zuletzt im Hahn *a* bis zu dessen Ausflussöffnung emporsteigt; dann verbindet man letztere mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, durch welches die Probenahme stattfinden soll. Oeffnet man jetzt den Hahn *a*, so tritt der Heber in Wirksamkeit und die Flasche füllt sich mit Gas.

Recht zweckmässig ist ferner, namentlich für solche Fälle, wo es sich um das öftere Absaugen annähernd gleicher Gasvolumina handelt, der Doppelaspirator von Robert Muencke (Fig. 12). Auf zwei gusseisernen, bronzirten Pfeilern ruht in Lagern eine stählerne Welle, an welche in entgegengesetzter Richtung zwei cylindrische Glasgefässe mit bekanntem Wasserinhalt befestigt sind, die mittelst eines Hahnes, der zur Regulirung des Abflusses dient, communiciren. Am vorderen Theile der Welle, beziehentlich am oberen Theil des vorderen Pfeilers, ist eine einfache federnde Vorrichtung angebracht, die die Senkrechtstellung der Glasgefässe gestattet. Jeder Glascylinder trägt in seiner Messingfassung eine aufschraubbare Verschlussplatte, die einerseits mit einer bis fast auf den Boden des Gefässes reichenden gebogenen Glasröhre, andererseits mit einem rechtwinkelig gebogenen Schlauchstück versehen ist, an dem die beiden Schläuche befestigt werden, welche mit dem auf dem Grundbret befindlichen Hahn in Verbindung stehen. Dieser den Gefässen *A* und *B* entsprechend

Fig. 12.



bezeichnete Hahn ist derart durchbohrt, dass derselbe in derjenigen Stellung, wie die Abbildung sie zeigt, die Verbindung des oberen Gefässes *A* mit dem Apparat, durch welchen Gas gesaugt werden soll, und andererseits die Verbindung des unteren Gefässes *B* mit der Atmosphäre vermittelt. Ist das obere Gefäss abgelaufen, so drückt man auf den Knopf der federnden Vorrichtung, schwenkt die Cylinder um die gemeinschaftliche Achse und dreht den unteren Hahn um 180°. In dieser Stellung ist dann das Gefäss *B* in Verbindung mit dem Apparate, Gefäss *A* aber mit der Atmosphäre. Es gestattet somit dieser Doppelaspirator eine fast ununterbrochene Thätigkeit, ohne dass ein Wechsel der Schläuche nothwendig wird.

Fig. 13.



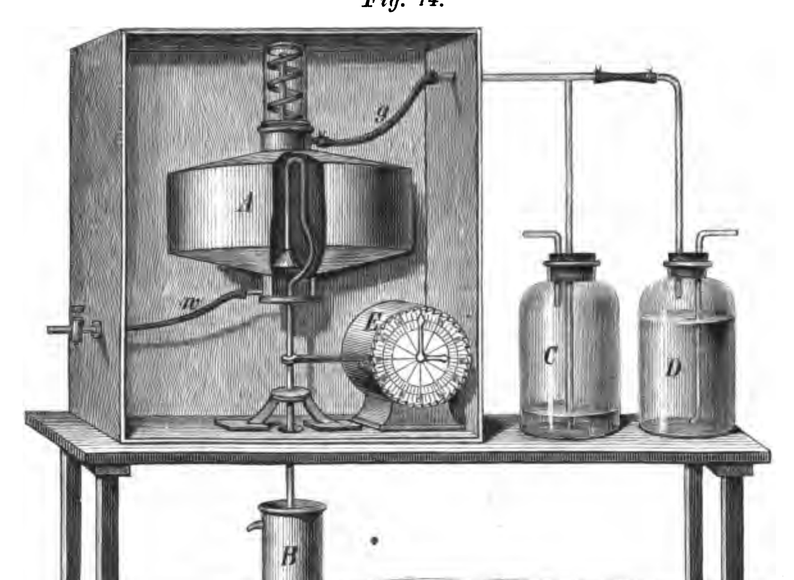
Besonders zweckmässig sind Aspiratoren aus Zinkblech von der in Fig. 13 abgebildeten Einrichtung. Das in einem Holzstativ hängende Blechgefäss *A* von 10 bis 15 l. Inhalt mündet oben in den Hahn *b* aus und endet unten in eine schwach conische Röhre, die durch den Hahn *c* abschliessbar ist und einen Messingansatz *d* mit Längsdurchbohrung trägt, durch welchen der regelmässige Abfluss von Wasser aus dem Gefässe bewirkt werden kann, ohne dass dieses Luft schluckt. Der seitliche, ebenfalls mit Hahn versehene Rohrstutzen *a* dient für den Wasserzufluss. Man verwende zur Füllung des Aspirators Wasser von der Temperatur des Arbeitsraumes oder sorge wenigstens bei directer Entnahme desselben aus der Wasserleitung dafür, dass es Zeit finde, diese Temperatur anzunehmen. Dies ist ganz unerlässlich, wenn der

Aspirator gleichzeitig zur Messung des abgesaugten Gasvolumens dienen soll, wozu er sich sehr gut eignet. Bei derartigen Messungen setzt man auf den Hahn *b* mit Hilfe einer dichten Verschraubung ein gläsernes ⊢-Rohr auf, dessen oberer Schenkel in ein kleines Quecksilbermanometer endet, während der seitlich abgezweigte mit dem Saugrohr verbunden wird. Durch Oeffnen der Hähne *b* und *c* bewirkt man die Ansaugung des Gases und fängt gleichzeitig das ablaufende Wasser in einem untergestellten Literkolben auf, um es zur Messung zu bringen. Sobald der Wasserstand in diesem die Marke erreicht hat, sperrt man den Hahn *c* ab, den Hahn *b* dagegen schliesst man erst in dem Augenblicke, in welchem das Manometer wieder Gleichgewichtsstand erreicht hat. Es ist dann ein dem abgeflossenen Wasser genau gleiches Gasvolumen abgesaugt worden.

Zur Absaugung und gleichzeitigen Messung grosser Gasvolumina kann man sich des selbstthätigen Saugapparates von J. Bonny in Stolberg bei Aachen (D. R. P. No. 12 360) bedienen. Den wesentlichen Theil dieses Apparates (Fig. 14) bildet das Blechgefäss *A*, welches im Innern einen Heber hat, dessen kürzerer, sich trichterartig erweiternder Schenkel bis in den unteren Theil des Gefässes reicht, während der längere durch dessen Boden hindurchgeführt ist und in das Wassergefäss *B* mit constantem Flüssigkeitsniveau eintaucht. Durch den in Verbindung mit der Wasserleitung stehenden Kautschukschlauch *w* kann das Blechgefäss *A* mit Wasser gefüllt werden, während der Schlauch *g* den Ein- und Austritt des Gases vermittelt. Derselbe steht in Communication mit den Flaschen *C* und *D*, von denen erstere als Wasserverschluss, letztere zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient, durch welche das angesaugte Gas geleitet werden soll. Der Apparat tritt in Thätigkeit, sobald man den Hahn der Wasserleitung öffnet und Wasser in das Gefäss *A* eintreten lässt. Während dieses sich füllt, entweicht das darin befindliche Gas durch die Flasche *C*; sobald aber der Wasserstand die obere Biegung des Hebers erreicht, gelangt dieser zur Wirksamkeit und es beginnt der Wasserabfluss nach dem Gefässe *B*. Regulirt man nun den Wasserzufluss durch *w* so, dass derselbe geringer ist, als der Abfluss nach *B*, so sinkt der Flüssigkeitsstand im Gefässe *A* und es beginnt die Ansaugung des Gases durch die Absorptionsflasche *D*, nach deren Passirung dasselbe nach *A* übertritt. Sobald aber das Wasser bis unter den kurzen Schenkel des Hebers abgeflossen ist, tritt dieser ausser

Function und beginnt diese erst wieder, wenn das Gefäss *A* sich auf's Neue mit dem unablässig zuströmenden Wasser gefüllt hat. Das bei jedem Spiele angesaugte Gasvolumen ist gleich dem ein- für allemal bestimmten Inhalte des Wassergefässes *A* vom höchsten bis zum tiefsten Wasserstande gemessen, die Zahl der Spiele aber wird durch den Hubzähler *E* registrirt. Aus der Multiplication beider Grössen ergiebt sich das Gesammtvolumen des angesaugten Gases.

Fig. 14.



Das Gefäss *A* ist in einem tragbaren Kasten an einer Spiralfeder aufgehangen, welche beim Füllen desselben zusammengedrückt wird, bei seiner Entleerung aber auseinandergeht. Durch diese Einrichtung wird die Niveaudifferenz zwischen *A* und *B* gleichgehalten.

3. Sammel-, Aufbewahrungs- und Transportgefässe für Gasproben.

Wenn irgend thunlich, soll man eine Gasprobe überhaupt nicht aufbewahren, sondern sie gleich von der Entnahmestelle

aus dem Untersuchungsapparate zuführen, also z. B. in einer Gasbürette, einer Absorptionsflasche zur Absperrung bringen, um sie unverweilt der Analyse zu unterwerfen. Lässt sich jedoch die Aufsammlung des Gases in einem besonderen Gefässe zum Zweck der längeren Aufbewahrung oder des Transportes nicht umgehen, so hat man nicht allein für völlig dichten Abschluss desselben, sondern auch für die gänzliche Entfernung des bei der Probenahme in Anwendung gekommenen Wassers Sorge zu tragen, weil dieses sonst seine lösende Wirkung auf einzelne Gasbestandtheile ausüben würde. Dies gilt für alle diejenigen Fälle, in welchen man das Sammel- und Aufbewahrungsgefäss selbst als Aspirator benutzt, indem man es mit Wasser füllt und durch Abfliessenlassen desselben die Ansaugung der Gasprobe bewirkt. Erfolgt dagegen die Probenahme ohne Anwendung von Sperrwasser durch Einpumpen des Gases in das trockene Sammelgefäss mit Hilfe einer Kautschukpumpe, oder auf dem Wege des Durchsaugens desselben unter Anwendung eines Aspirators, so muss damit so lange fortgefahren werden, bis man vollkommener Verdrängung aller Luft sicher ist.

Sammelgefässe aus Kautschuk sind im Allgemeinen zu verwerfen, weil viele Gase durch ihre Wandung, auch wenn diese stark oder mit Fett imprägnirt ist, zu diffundiren vermögen. In besonders hohem Grade ist dies bei schwefliger Säure und Wasserstoff der Fall, während sich z. B. Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, also Verbrennungsgase, mehrere Stunden lang, keinesfalls aber bis zum nächsten Tage, unverändert darin erhalten.

Sammelgefässe aus Glas, denen man gewöhnlich Röhrengestalt giebt, sind nur dann unbedingt und dauernd dicht, wenn man ihre Enden capillar verjüngt und sie nach erfolgter Einfüllung des Gases zuschmilzt. Will man später die so abgeschlossene Gasprobe in eine Gasbürette überfüllen, so schiebt man über die beiden Rohrenden enge Kautschukschläuche, füllt diese mit Wasser und verschliesst sie durch eingeschobene Glasstäbchen oder aufgesetzte Quetschhähne, worauf man die zugeschmolzenen Rohrspitzen innerhalb des Schlauches durch äusseren Druck abbrechen kann. Zumeist genügt es jedoch, solchen Sammelröhren von Haus aus Kautschukverschluss zu geben, der durch Propfen, Quetschhahn oder Glasstab bewirkt werden kann (Fig. 15 und 16). Man verbindet dann das Schlauchende der Röhre mit der bereits mit Wasser gefüllten Gasbürette, lässt das andere Ende in ein

untergestelltes, ebenfalls mit Wasser gefülltes Gefäss tauchen, öffnet seinen Verschluss unter dem Wasserspiegel und lässt hierauf nach hergestellter Communication den Wasserinhalt der Bürette abfliessen, bis das Gas übergetreten und an seiner Stelle Wasser in der Röhre emporgestiegen ist.

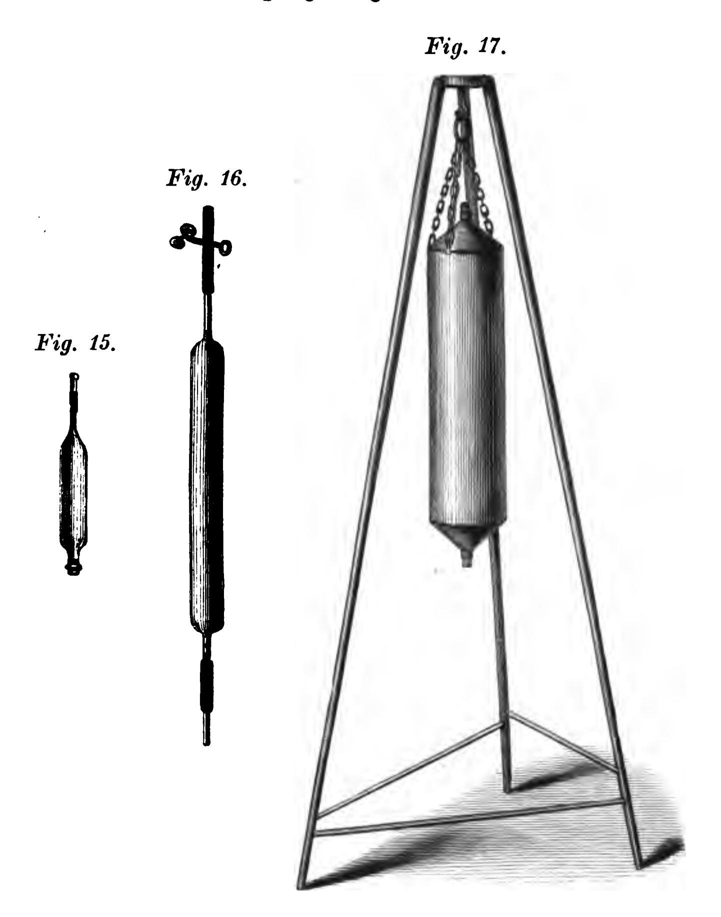


Fig. 15. *Fig. 16.* *Fig. 17.*

Sammelgefässe aus Zinkblech werden namentlich angewendet, wenn es sich um die Absperrung und den Transport grösserer Gasvolumina handelt, und es haben sich dieselben gut bewährt, natürlich nur in solchen Fällen, wo das Metall ohne Einwirkung auf das Gas ist. Die empfehlenswertheste Form ist die in Fig. 17 abgebildete. Das Gefäss hat 50 ^{cm}, einschliesslich der conischen Endverjüngungen 60 ^{cm} Länge bei 16 ^{cm} Durchmesser und fasst mithin 10 l. Gas. Beide Enden sind mit 1,5 ^{cm}

weiten Tubulaturen versehen, welche durch weiche Kautschukpfropfen oder durch die bekannten, mit Gummi geliederten Porzellanverschlüsse mit festgelöthetem Charnier und Hebel dicht verschlossen werden können. Das Gefäss wird durch drei in einem Ringe zusammenlaufende, dünne Messingketten getragen und kann auf solche Weise bequem in der Hand transportirt werden, selbst dann, wenn es vorher mit Wasser gefüllt worden ist, um an geeigneter Stelle durch Ausfliessenlassen des letzteren eine Gasprobe zu entnehmen. Soll der Ausfluss langsam erfolgen oder doch regulirbar sein, so setzt man an Stelle der Vollpfropfen durchbohrte Pfropfen mit Glasrohr und Schraubenquetschhahn-Verschluss ein. Derartige Gefässe finden bei den Sächsischen Steinkohlenwerken zur Wegnahme von Wetterproben und Einsendung derselben an das Laboratorium der Freiberger Bergacademie in grosser Zahl Anwendung.

Zweiter Abschnitt.

Das Messen der Gase.

Allgemeines. Correctionen.

Das Volumen eines Gases kann auf directem oder indirectem Wege ermittelt werden. Man stellt dasselbe fest durch

1) gasvolumetrische Bestimmung,
2) titrimetrische Bestimmung,
3) Gewichtsbestimmung.

Der gefundene Betrag wird in jedem Falle in Volumenprocenten zum Ausdruck gebracht.

Bekanntlich wohnt jedem Gase das Bestreben inne, sich auszudehnen, den sich ihm darbietenden Raum auszufüllen, es kommt ihm ein bestimmtes Expansionsvermögen zu; dasselbe äussert sich im Ruhezustande des Gases als ein dauernder Druck, dessen jedesmalige Grösse als Spannkraft oder Tension des Gases bezeichnet wird. Die Tension ist für sämmtliche Gase unter gleichen (mittleren) Verhältnissen dieselbe, alle unterliegen hinsichtlich ihrer Ausdehnung und Zusammenziehung dem nämlichen Gesetze.

Von grösstem Einfluss auf die Tension und damit auf das Volumen der Gase sind

1) der Druck,
2) die Temperatur,
3) der Feuchtigkeitszustand

derselben. Wir messen die Gase unter den jeweilig obwaltenden Verhältnissen, also unter dem gerade herrschenden, durch das Barometer angezeigten Druck der Atmosphäre, dem gerade herr-

schenden, am Thermometer ersichtlichen Temperaturgrade und endlich, da wir mit wässeriger Sperrflüssigkeit arbeiten, durchweg in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande. Die Umstände, unter denen die Messung der Gase erfolgt, können also sehr verschiedene sein, sie vermögen während der analytischen Arbeit, ja von einer Beobachtung zur anderen, zu wechseln, und ein jeder solcher Wechsel würde, wenn man ihn nicht berücksichtigen wollte, ganz beträchtliche Fehler zur Folge haben können. Es ist deshalb behufs Erlangung richtiger Resultate in vielen Fällen unerlässlich, eine Correction anzubringen, und es besteht diese in der Umrechnung des unter beliebigen, aber bekannten Verhältnissen ermittelten Gasvolumens auf dasjenige, welches es bei dem Normalbarometerstande von 760^{mm}, der Normaltemperatur von 0° und im trockenen Zustande haben würde. Unter diesen Verhältnissen befindet sich ein Gas, der ein- für allemal getroffenen Vereinbarung gemäss, im Normalzustande.

Die Reduction eines Gasvolumens auf den Normalzustand erfolgt nach einer Formel, deren Aufstellung folgende Beobachtungen zu Grunde liegen:

1) Druck. Dem Mariotte'schen Gesetze zufolge steht das Volumen eines Gases im umgekehrten Verhältniss zu dem darauf lastenden Drucke. Wenn also

V_0 das gesuchte Volumen des Gases bei Normaldruck,
V das Volumen des Gases beim Barometerstande B,
B den bei der Ablesung herrschenden Barometerstand

bezeichnet, so ist

$$V_0 = \frac{VB}{760}.$$

2) Temperatur. Die Ausdehnung eines Gases durch die Wärme beträgt für jeden Thermometergrad $^1/_{273}$ des Volumens, welches es bei 0° einnimmt. Wenn also ein Gasvolumen bei 0° 273^{cbcm} beträgt, so wird es bei + 1° den Raum von 273 + 1^{cbcm}, bei t° denjenigen von $273 + t^{cbcm}$ erfüllen. Wenn demnach

V_0 das Volumen des Gases bei Normaltemperatur,
V das Volumen des Gases bei der Temperatur t,
t den Temperaturgrad, bei welchem die Messung vorgenommen wurde,

bezeichnet, so ist

$$V_0 = V \cdot \frac{273}{273 + t} \text{ oder } = \frac{V \cdot 273}{273 + t}.$$

3) Feuchtigkeitszustand. Wenn ein Gas sich in Berührung mit Wasser mit Feuchtigkeit sättigt, so nimmt es unter gleichen Verhältnissen immer die gleiche Wassermenge auf. Das Wasser nimmt hierbei selbst Gaszustand an, übt also einen Druck aus, und dieser Druck, die Tension des Wasserdampfes, steigert sich, gemäss der vermehrten Bildung und Ausdehnung des letzteren, mit der Temperatur. Ihr Betrag in Millimetern Quecksilberhöhe $= f$ ist durch besondere Versuche bestimmt worden (s. Anhang) und ist bei der Correction vom jeweiligen Barometerstande abzuziehen $(B - f)$.

So ergiebt sich denn aus den vorstehenden Darlegungen die sämmtliche Correctionen umfassende Formel

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (B - f)}{(273 + t) \cdot 760}.$$

Wenn demnach ein mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas bei 738 ^{mm} Barometerstand und 20° Temperatur den Raum von 1 l $= 1000^{cbcm}$ erfüllt, so wird sein Volumen im trockenen Zustande bei Normaldruck und Normaltemperatur

$$\frac{1000 \cdot 273 \cdot (738 - 17{,}4)}{(273 + 20) \cdot 760} = 884{,}4^{\text{ cbcm}}$$

betragen.

Bei rasch verlaufenden gasanalytischen Bestimmungen, während welcher wesentliche Druck- und Temperaturveränderungen nicht zu befürchten sind, oder in Fällen, wo die Erlangung eines annähernd richtigen Resultates genügt, kann die Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand unterbleiben.

Bei der titrimetrischen und der gewichtsanalytischen Bestimmung eines Gases ergiebt sich dessen Volumen ohne Weiteres im corrigirten Zustande. Es kann nun, wenn z. B. der eine Gasbestandtheil titrimetrisch, der andere gasvolumetrisch ermittelt worden war, wünschenswerth erscheinen, das Volumen des ersteren auf dasjenige Volumen umzurechnen, welches es beim eben herrschenden Barometer- und Thermometerstande, sowie in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande haben würde.

Die Umrechnung eines Gasvolumens vom Normalzustande in dasjenige, welches sich bei anderem Barometerdruck und anderer Temperatur, sowie bei voll-

kommener Sättigung mit Wasserdampf ergeben würde, erfolgt, wenn

V das Volumen des Gases beim Barometerstande B und der Temperatur t, sowie im mit Wasserdampf gesättigten Zustande,

V_0 das Volumen desselben bei 760 mm Barometerstand und 0°, sowie im trockenen Zustande

bedeutet, nach der Formel

$$V = \frac{V^0\,(273 + t)\,760}{273\,(B - f)}.$$

Die Bestimmung des atmosphärischen Druckes erfolgt unter Anwendung des Bunsen'schen Heberbarometers (Fig. 18), welches auf beiden Schenkeln, oben und unten, mit einer auf das Glas geätzten Millimetertheilung versehen ist und mit Hilfe eines Statives vertical aufgestellt wird. Die Ablesung erfolgt durch das Fernrohr eines Kathetometers (S. 31), welches 2 bis 3 m davon entfernt aufgestellt ist. Die Addition der Ablesungen auf beiden Schenkeln ergiebt den Barometerstand. In gewissen Fällen kann auch schon die Anwendung eines kleinen Aneroïdbarometers genügen.

Zur Bestimmung der Temperatur dient ein kleines, in Zehntelgrade getheiltes Thermometer, welches lose in den kürzeren Barometerschenkel eingesteckt worden ist.

Ein Apparat, welcher die rasche Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand ohne Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes gestattet, möge hier um deshalb Erwähnung finden, weil seine Anwendung zeitraubende Rechnungen entbehrlich macht und gerade bei technischen Gasuntersuchungen die rasche Erlangung des Resultates häufig in erster Linie steht.

Derselbe besteht (Fig. 19) aus einer etwa meterlangen Glasröhre von über 120 cbcm Fassungsraum, welche mit einer genauen, bis zu 120 cbcm gehenden Theilung versehen ist, derart, dass diese sich bis auf 1/10 cbcm erstreckt und der Nullpunkt sich oben im geschlossenen Kopfe der Röhre befindet. Man befeuchtet die Innenwandung der letzteren mit etwas Wasser und giesst dann soviel Quecksilber in dieselbe ein, dass dieses, wenn man sie mit dem Finger schliesst und darauf umkehrt, bis über den Theilstrich 100 hinauf reicht. In dieser Stellung senkt man die Röhre in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder ein. Nun

beobachtet man genau den eben herrschenden Barometer- und Thermometerstand und berechnet, welches Volumen 100 ^{cbcm} Luft, im Normalzustande befindlich gedacht, unter den beobachteten

Fig. 19.

Fig. 18.



Verhältnissen einnehmen würden. Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$V = \frac{(760 - 4{,}5)\ 100 \cdot (273 + t)}{273\ (B - f)}.$$

Mit Hilfe eines zur feinen Spitze ausgezogenen Glasröhrchens lässt man dann aus einem durch Schraubenquetschhahn abgesperrtem Gasometer oder aus einer Gasbürette so viel Luft zutreten, dass das Quecksilber bei eingehaltener Gleichstellung des inneren und äusseren Niveau gerade bis zu dem dem berechneten Volumen entsprechenden Theilstriche sinkt. Auf solche Weise hat man ein Luftvolumen zum Abschluss gebracht, welches sich jederzeit in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande befindet und im trockenen Zustande, sowie bei Normaldruck und Normaltemperatur, genau 100 ^cbcm^ betragen würde. Dasselbe vergrössert oder verkleinert sich mit jeder äusserlichen Druck- und Temperaturveränderung in demselben Maasse, wie ein im nämlichen Raume befindliches, der Untersuchung unterliegendes Gasvolumen. Um die jeweilige Grösse desselben zu bestimmen, hat man, natürlich nach Gleichstellung des inneren und äusseren Quecksilberspiegels, nur eine einzige Ablesung vorzunehmen, deren Ergebniss hierauf in die Proportion

$$V : V_0 = V^1 : V_0^1$$

eingesetzt wird, worin

- V das bei dem augenblicklich herrschenden Barometer- und Thermometerstand beobachtete Luftvolumen in der Röhre,
- V_0 dasselbe im Normalzustande,
- V^1 das bei dem augenblicklich herrschenden Barometer- und Thermometerstand gefundene Volumen des untersuchten Gases,
- V_0^1 dasselbe im Normalzustande

bedeutet. V_0 bleibt in diesem Falle unveränderlich $= 100^{\text{cbcm}}$.

Ein Apparat, welcher die sofortige Umrechnung eines im Normalzustande gedachten Gasvolumens in dasjenige ermöglicht, welches sich unter veränderten Druck- und Temperaturverhältnissen, sowie im feuchten Zustande, daraus ergeben würde, somit ein Apparat von umgekehrter Function, wird erhalten, wenn man die vorgedachte Röhre nach Beobachtung des Barometer- und Thermometerstandes und nach Befeuchtung ihrer Innenwand mit einem Luftvolumen füllt, wie es sich aus der Formel

$$V = \frac{100\,(273 + t)\,760}{273\,(B - f)}$$

ergiebt. Nach erfolgter Gleichstellung der beiden Quecksilber-

spiegel und vorgenommener Ablesung ergiebt sich V^1 aus der Proportion

$$V_0 : V = V_0{}^1 : V^1.$$

Auch hier ist V_0 constant $= 100^{\text{cbcm}}$.

1. Directe gasvolumetrische Bestimmung.

A. Messung in Gasbüretten.

Zur Messung kleinerer Gasvolumina im Betrage von 0,1 bis 100^{cbcm} dienen Gasbüretten verschiedener Construction. Dieselben bestehen aus cylindrischen, meist ihrer ganzen Länge nach mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glasröhren, die oben und unten durch Glashähne oder Quetschhähne, oder auch nur hydraulisch dicht abgeschlossen werden können und deren Theilung beim oberen Verschluss beginnt oder endet. Braucht sich die Theilung nicht auf die gesammte Rohrlänge zu erstrecken, so pflegt man den nichtgraduirten Theil zur Kugel oder zum erweiterten Cylinder aufzublasen, wodurch eine Verkürzung der Röhre erreicht wird, die aus practischen Gründen willkommen sein kann.

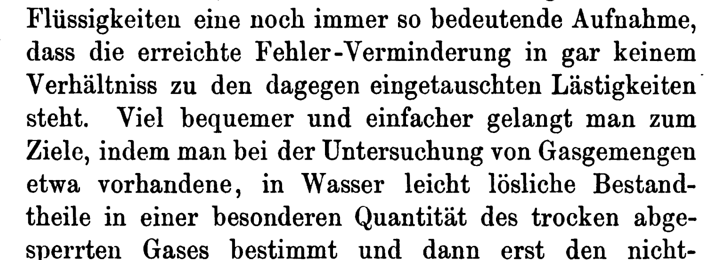
Um den Büretteninhalt vor störenden äusseren Temperatureinflüssen zu schützen, umgiebt man die Messröhre häufig mit einem Wassermantel, dessen äussere Begrenzung durch ein weiteres, oben und unten geschlossenes Glasrohr gebildet wird. Auf diesem lässt sich nach Befinden ein breiter Milchglasstreifen anbringen, der dann hinter die Graduirung zu liegen kommt, so dass deren in diesem Falle geschwärzten Theilstriche auf weissem Hintergrunde erscheinen.

Die Gasbürette lässt sich in Communication mit einem zweiten Glasgefässe, der Niveauröhre oder der Niveauflasche, setzen, welche die Sperr-, zuweilen auch die Absorptionsflüssigkeit enthält. Durch den Inhalt derselben wird nicht allein die Absperrung des Gases oder dessen Ueberführung in besondere Absorptionsgefässe bewirkt, sondern sie dient auch zur Regulierung des Druckes, welcher bei jeder Messung der nämliche sein muss. Zumeist bewirkt man die Messung unter dem Druck der Atmosphäre, bisweilen unter diesem Plus den Druck einer Wassersäule von bestimmter, sich gleichbleibender Höhe.

Als Sperrflüssigkeit verwendet man am besten nur reines Wasser. Die Vortheile, welche man vielfach durch Benutzung

von Salzlösungen, Glycerin, Oelen zu erreichen glaubt, sind vollkommen illusorische, denn Gase, welche relativ leicht durch Wasser absorbirt werden, finden auch in Berührung mit diesen

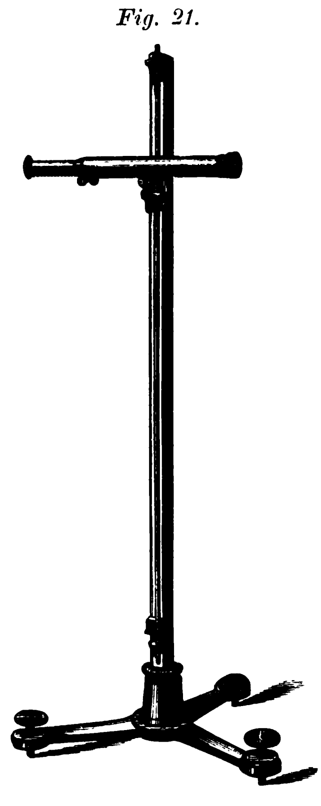
Fig. 20.



Flüssigkeiten eine noch immer so bedeutende Aufnahme, dass die erreichte Fehler-Verminderung in gar keinem Verhältniss zu den dagegen eingetauschten Lästigkeiten steht. Viel bequemer und einfacher gelangt man zum Ziele, indem man bei der Untersuchung von Gasgemengen etwa vorhandene, in Wasser leicht lösliche Bestandtheile in einer besonderen Quantität des trocken abgesperrten Gases bestimmt und dann erst den nichtabsorbirbaren Theil des Gases in der mit Wasser gefüllten Bürette auffängt.

Auch aus anderen Gründen empfiehlt es sich, in die Gasbürette, also in das eigentliche Messgefäss, womöglich nur Wasser zu bringen. Die Einführung von Absorptionsflüssigkeiten, wie sie bei Büretten älterer Construction noch üblich ist, hat immer Fehler im Gefolge, weil derartige Flüssigkeiten, z. B. Kalilauge, Schwefelsäure, eine ganz andere Consistenz haben, als Wasser, weil sie in anderem Maasse als dieses an der Bürettenwandung adhäriren und deshalb beträchtlich längere Zeit zum Ab- und Zusammenfliessen brauchen.

Fig. 21.



Das Zusammenfliessen der Sperrflüssigkeit muss aber, wenn man richtige Ergebnisse erzielen will, auch bei Anwendung von reinem Wasser abgewartet werden, bevor man die Ablesung vornehmen kann. Anderenfalls kann der Fehler 0,5 Proc. und noch mehr betragen. Wenn auch die Beschaffenheit der Glasoberfläche von bedeutendem Einfluss auf den Grad der Adhäsion ist, so vollzieht sich doch das Zusammenfliessen des Sperrwassers in gut gereinigten Büretten mit genügender Gleichmässigkeit. Natürlich aber ist seine Dauer abhängig von der Länge des

Weges, den die an der inneren Bürettenwandung herabfliessende Flüssigkeit zurückzulegen hat. Beträgt beispielsweise die Gasfüllung der Bürette nur 10 ^{cbcm}, so tritt schon nach $^1/_2$ Minute Constanz in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ein, beträgt sie dagegen 100 ^{cbcm}, so vergehen 5 bis 6 Minuten, bevor das Zusammenfliessen des Wassers beendet ist. Bei sehr genauen Untersuchungen oder bei der absorptiometrischen Bestimmung von Gasbestandtheilen, die in geringfügiger Menge auftreten, hat man dies wohl zu berücksichtigen; im Allgemeinen genügt es, vor jeder Ablesung zwei Minuten lang zu warten und in dieser Zeit das Gas unter geringem Unterdruck zu halten, bevor man zur Gleichstellung der Flüssigkeitsspiegel und zur Ablesung schreitet. Man wird sich dann selten um mehr als 0,1 ^{cbcm} irren.

Die Ablesung selbst erfolgt an der unteren concaven Begrenzung des Flüssigkeits-Meniskus (Fig. 20), welche das Zusammenfallen mit der Marke des Messgefässes deutlich erkennen lässt; genaue Ablesungen bewirkt man unter Anwendung einer Lupe oder besser, mit grosser Schärfe und Sicherheit, durch das Fernrohr eines Kathetometers (Fig. 21), wie solches auch für die Barometer- und Thermometerbeobachtung dient. Es lässt sich dieses Fernrohr an einer dreikantigen Messingsäule gleitend auf- und niederschieben und durch ein Zahnradgetriebe mit Bequemlichkeit einstellen. Die Beobachtungen durch dasselbe erfolgen am besten aus einer Entfernung von 2 bis 3 ^{m}.

B. Messung in Gasuhren.

Die Gasuhren, Gasmesser oder Gaszähler dienen zur Messung grösserer bis unbegrenzt grosser Gasvolumina und finden nur beschränkte Anwendung. Man bedient sich derselben insbesondere in solchen Fällen, wo es sich darum handelt, einen in minimaler Menge vorhandenen Gasbestandtheil absorptiometrisch zu bestimmen, wobei dann die Gasuhr zwischen das Absorptionsgefäss und einen Aspirator, z. B. eine Wasserstrahlpumpe, eingeschaltet wird. Die Messung erstreckt sich also auf den nicht absorbirbaren Theil des Gases, während der absorbirbare gewöhnlich titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt wird.

Man kann sich ferner einer Gasuhr bedienen, wenn es sich darum handelt, das Volumen des Hauptgasstromes zu ermitteln, den man aus einem Raume ableitete, um ihm gleichzeitig eine Durchschnittsprobe zu entnehmen.

Je nachdem die Messung eines die Gasuhr passirenden Gases mit oder ohne Anwendung von Sperrflüssigkeit erfolgt, unterscheidet man nasse und trockene Gasuhren. Für gasanalytische Zwecke finden jedoch nur die ersteren Anwendung.

Die nasse oder hydraulische Gasuhr (Fig. 22 und 23) besteht aus einem cylindrischen, horizontal auf einem Fusse ruhenden Blechgehäuse, welches bis etwas über die Hälfte seiner Höhe mit Sperrflüssigkeit (Wasser oder Glycerin von 1,14 specif. Gew.) gefüllt ist und in welchem sich eine um eine horizontale Achse drehbare Trommel bewegt, die durch Scheider in mehrere

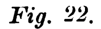
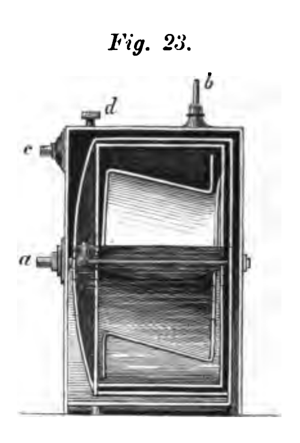


Fig. 22.



Fig. 23.



Kammern von völlig gleichem Inhalt getheilt ist. In der Regel wendet man vier solcher Kammern an; jede derselben hat eine in der Nähe der Achse liegende Oeffnung, durch welche das Gas eintritt, und andererseits eine in der Peripherie der Trommel liegende Ausgangsöffnung, durch die es in das äussere Gehäuse gelangt, von wo aus es der Verbrauchsstelle zuströmt. Die durch das hindurchgeführte Gas bewirkte Bewegung der Trommel wird auf ein Zeigerwerk übertragen, welches so construirt ist, dass es sowohl die ganzen Trommelumgänge, wie deren Bruchtheile registrirt. Da nun andererseits der Fassungsraum der Messtrommel bekannt ist, so wird es möglich, das Volumen des durchpassirten Gases unmittelbar am Zeigerstande des Zählwerkes abzulesen.

Bei der vorstehend abgebildeten Gasuhr erfolgt das Einfüllen der Sperrflüssigkeit durch die Oeffnung *d*; das Gas tritt durch *a* ein und entweicht, nachdem es die Trommel in der durch einen Pfeil angedeuteten Richtung passirt hat, durch *b*. Ein zweiter Ausgang wird durch den Hahn *c* gebildet, welcher, wenn doppelte Ableitung des Gases erfolgen soll, gleichzeitig benutzt werden kann, im anderen Falle aber natürlich geschlossen bleibt.

Für gasanalytische Zwecke verwendet man Gaszähler kleinster Sorte, sog. Experimentirgasuhren, wie man sie auch in den Leuchtgasfabriken bei photometrischen Arbeiten benutzt. Dieselben haben 36^{cm} Höhe und 33^{cm} Länge und lassen pro Stunde im Maximum 500 l, im Minimum 10 l Gas durch. Das Ergebniss der Messung kann um $\pm$ 1 Proc. von der Wahrheit abweichen, doch beträgt der Fehler in der Regel nicht mehr als $\pm$ 0,1 Proc. Einer Prüfung durch die Aichbehörde unterliegen Experimentirgasuhren nicht, doch werden dieselben vom Fabrikanten nur dann abgegeben, wenn sie beim Durchgang von 200 l Gas weniger als $^1/_4$ Proc. Abweichung zeigen.

Unbedingt zuverlässig sind Gasuhren nie, doch geben sie sehr brauchbare Annäherungszahlen, insbesondere dann, wenn man sich damit begnügt, am Zeigerwerk und Zifferblatt nur die Trommelumgänge abzulesen, ohne gleichzeitig auch die Angabe des durchgegangenen Gasvolumens zu fordern. Eine derartig beschränkte, aber dafür um so richtigere Beobachtung gestatten die Gasuhren mit arbiträrer Theilung des Zifferblattes, wie sie in physiologischen Instituten Anwendung finden. Diesen Gasuhren kommt ein Durchgangsmaximum von 500 bis 600 l Gas pro Stunde zu. Ihr Zifferblatt trägt zwei Zeiger, von denen der kleinere, die Unterabtheilungen angebende, fest mit der Trommelachse verbunden ist, sich also mit dieser bewegen muss. Die Uebersetzung ist derart, dass dieser Zeiger 100 Touren machen muss, bevor der zweite, grössere, einen Umgang zurückgelegt hat. Der Trommelinhalt beträgt 2,5 l; dem gleichen Gasvolumen entspricht ein Umgang des kleinen oder $^1/_{100}$ Umgang des grossen Zeigers. Das Zifferblatt hat zwei Kreistheilungen. Der äussere Kreis ist in 100 Theile getheilt, die von 5 zu 5 numerirt sind; auf ihm giebt

$^1/_1$ Umgang des grossen Zeigers 250 l
$^1/_{100}$ » » » » 2,5 l

an. Der innere Kreis ist in $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{250}$ getheilt und die

Theilstriche sind durch verschiedene Länge markirt. Der fünfte Theil der kleinsten Abstände, entsprechend $^1/_{1250}$ des gesammten inneren Kreises, lässt sich noch mit hinlänglicher Sicherheit schätzen.

Demnach entspricht:

1 Umgang des grossen Zeigers . . .		250000 cbcm
1 Umgang des kleinen Zeigers . . .		2500 »
$^1/_{10}$ desselben	(längster Theilstrich) .	250 »
$^1/_{50}$ »	(mittler Theilstrich) . .	50 »
$^1/_{250}$ »	(kleinster Theilstrich) .	10 »
$^1/_{1250}$ »	(zu schätzen)	2 »

Um sich des richtigen Ganges einer Gasuhr zu vergewissern, muss man dieselbe der Aichung unterwerfen. Diese kann dadurch erfolgen, dass man bei constanter Temperatur mit Hilfe eines mit Manometer versehenen grossen Aspirators wiederholt verschiedene Mengen Luft durch die Gasuhr hindurchführt und das ausgeflossene Wasser in Literkolben auffängt. Sein Volumen entspricht demjenigen der angewendeten Luft, sofern das Manometer beim Beginn wie am Ende des Versuchs Gleichgewichtsstand zeigt.

In manchen Fällen kommen endlich Glasuhren mit selbstthätiger Absperrung in Anwendung, die solange in Function bleiben, bis ein bestimmtes Gasvolumen, z. B. 100 l., hindurch passirt ist, worauf eine Hebelvorrichtung den Zugangshahn ohne fremdes Zuthun absperrt.

2. Titrimetrische Bestimmung.

Die nach dem Gesetze der Stöchiometrie verlaufende Reaction, welche manche Gase beim Zusammentreffen mit geeigneten Absorptionsflüssigkeiten herbeizuführen vermögen und welche sich in der Bildung eines Niederschlags, im Eintritt einer Farbwandlung u. A. m. zu äussern pflegt, lässt sich bisweilen zur quantitativen Bestimmung des fraglichen Gases benutzen. Wo immer möglich, macht man diese Bestimmung zu einer titrimetrischen, und zwar verwendet man dabei Maassflüssigkeiten, deren chemischer Wirkungswerth nicht auf das Gewicht, sondern auf das Volumen des zu bestimmenden Gases bezogen ist. Als Normallösung ist diejenige Titerflüssigkeit zu betrachten, von welcher

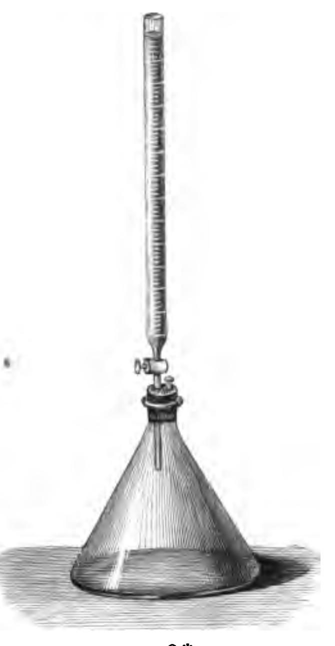
1 cbcm genau 1 cbcm des von ihr aufzunehmenden Gases chemisch zu binden vermag, wobei vorausgesetzt ist, dass dieses Gas sich im Normalzustande, also unter einem Druck von 760 mm Quecksilbersäule, einer Temperatur von 0° und im trockenen Zustande befinde. Durch decimale Verdünnung der Normallösung erhält man die Zehntel-Normallösung, von welcher 1 cbcm 0,1 cbcm des Gases entspricht. Erfolgt die Bestimmung eines Gases nicht direct, sondern auf dem Wege des Rücktitrirens, so bedarf man zweier Maassflüssigkeiten, die, wenn normal, natürlich gleichwerthig sind; sollte bei der einen oder anderen derselben die Einstellung auf normal aus practischen Gründen nicht gut möglich sein, so begnügt man sich damit, den gegenseitigen Wirkungswerth beider festzustellen.

Die titrimetrische Bestimmung eines Gases kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden:

A. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des Gesammtgasvolumens.

Bei dieser Art der Bestimmung erfolgt die Abmessung des zu untersuchenden Gases gewöhnlich in einer Flasche von bekanntem Inhalte, die im Halse eine Marke trägt, bis zu welcher der den Verschluss bildende Kautschukpfropfen gerade eingeschoben wird. Letzterer ist mit zwei Durchbohrungen versehen, in welche man für gewöhnlich Glasstabverschlüsse einsetzt, doch haben dieselben auch die zum Füllen der Flasche nöthigen Gasleitungsröhren, oder beim Titriren die Pipetten- und Bürettenspitzen aufzunehmen (Fig. 24). Durch schwaches Lüften der erwähnten Glasstabverschlüsse gelingt es leicht, einen etwaigen Ueberdruck innerhalb des Gefässes zu beseitigen oder das beim Einfliessen von Flüssigkeiten in die Flasche verdrängte Gas entweichen zu lassen, ohne dass deshalb ein eigentliches Oeffnen des Gefässes nöthig würde.

Fig. 24.



Soll nun dem in der Flasche abgesperrten Gase ein absorbirbarer Bestandtheil behufs gleichzeitiger Bestimmung entzogen werden, so führt man mittelst der Pipette ein genau gemessenes, überschüssiges Volumen der titrirten Absorptionsflüssigkeit (Normallösung) ein, während man gleichzeitig die erwähnte Lüftung vornimmt, also ein dem Volumen der eingeflossenen Flüssigkeit gleiches Volumen Gas entweichen lässt. Letzteres ist dann vom ursprünglich angewendeten Gasvolumen in Abzug zu bringen.

Nach genügender, durch Umschwenken erleichterter Berührung des Gases mit der Flüssigkeit wird der verbliebene Ueberschuss des Absorptionsmittels durch Rücktitriren bestimmt; die Differenz zwischen beiden Flüssigkeitsvolumina ergiebt, wenn man mit Normallösungen arbeitet, unmittelbar das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils im Normalzustande.

Auf gleichem Principe beruhen diejenigen Bestimmungsmethoden, bei deren Ausführung man das zu untersuchende Gas in der Gasuhr zur Abmessung bringt und es sodann durch ein hinter dieser aufgestelltes Absorptionsgefäss leitet, welches man mit einem gemessenen Ueberschuss titrirter Absorptionsflüssigkeit beschickt hat.

B. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des nichtabsorbirbaren Gasrestes.

Bei Bestimmungen dieser Art passirt das zu untersuchende Gas zuerst einen Absorptionsapparat, welcher ein bekanntes Volumen titrirter Absorptionsflüssigkeit (Normallösung) enthält, und hierauf erst die Messvorrichtung, durch welche das Volumen des nichtabsorbirbaren Theiles des Gases ermittelt wird. Die Summe beider Beträge, des durch Titrirung gefundenen und des direct gemessenen, entspricht dem Gesammtvolumen des zur Untersuchung verwendeten Gases.

Man kann hierbei entweder wie unter A beschrieben verfahren, indem man einen gemessenen Ueberschuss an Absorptionsflüssigkeit anwendet und denselben hinterher durch Rücktitriren ermittelt, oder aber man kann die Menge des Absorptionsmittels beschränken, das Durchleiten des Gases aber solange fortsetzen, bis eine sichtbare Reaction, z. B. eine Farbwandlung, eintritt, welche den vollkommenen Verbrauch des Absorptionsmittels bekundet. Im ersten Falle ist die Titrirung eine indirecte, im zweiten eine directe.

Das Volumen des nichtabsorbirbaren Gasbestandtheils wird durch eine Messvorrichtung ermittelt, welche sich an das Absorptionsgefäss anschliesst und die entweder mit einem Saugapparat in Verbindung steht oder selbst als solcher fungirt. Je nach der Grösse des zu messenden Gasvolumens und der zu erzielenden Genauigkeit verwendet man als Messvorrichtung eine Gasuhr oder einen Aspirator mit Wasserfüllung oder eine Kautschukpumpe, die bei jedem Spiele ein bestimmtes, sich annähernd gleichbleibendes Gasvolumen ansaugt. Erfolgt die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils durch Rücktitriren, wendet man also einen gemessenen Ueberschuss des Absorptionsmittels an, so kann der Versuch solange fortgesetzt werden, bis der nicht absorbirbare Theil eine bestimmte, runde Zahl an Volumeneinheiten erreicht hat, d. h. man kann sich zur Messung des letzteren einer Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung oder eines Aspirators mit ein- für allemal bekannter Wasserfüllung bedienen, welche letztere in solchem Falle vollständig zum Ausfluss gebracht wird. Es bildet dann der nichtabsorbirbare Theil des untersuchten Gases die constante, der absorbirbare aber die variable Grösse.

Soll dagegen die Titrirung eine directe sein, so ist umgekehrt das Volumen des absorbirbaren Gasbestandtheiles durch das angewendete Volumen Titerflüssigkeit gegeben, während dasjenige des nichtabsorbirbaren Theiles zur variablen Grösse wird. Man bestimmt letzteres durch Ablesung an der Gasuhr, durch die Zahl der Pumpenspiele oder durch Messung des aus dem Aspirator abgeflossenen und in einem mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glascylinder aufgefangenen Wassers.

Bei den unter A und B verzeichneten Bestimmungsweisen wird der absorbirbare Gasbestandtheil im Normalzustande, der nichtabsorbirbare aber beim Druck und der Temperatur der Atmosphäre, sowie im feuchten Zustande gemessen. Es darf nun, wenn das Ergebniss richtig ausfallen soll, nicht unterlassen werden, beide Volumina auf gleiche Verhältnisse umzurechnen, wobei es belanglos ist, ob man sich für das corrigirte oder das uncorrigirte Volumen entscheidet.

3. Gewichtsbestimmung.

Die Ermittelung eines Gasvolumens durch Bestimmung seines Gewichtes setzt ebenfalls die vorherige Absorption des Gases und

Ueberführung desselben in eine feste oder flüssige wägbare Verbindung voraus. Es findet diese Art der Bestimmung verhältnissmässig beschränkte Anwendung; man bedient sich derselben insbesondere in solchen Fällen, wo Gasbestandtheile, die in minimaler Menge vorhanden sind, ermittelt werden sollen. Die Absorption des zu bestimmenden Gasbestandtheils und die Messung der Gasvolumina erfolgt genau so, wie es bei der titrimetrischen Bestimmung der Gase, 2. A. und B. (S. 35 u. 36), beschrieben worden ist, und sofern es nicht genügt, die blosse Gewichtszunahme des Absorptionsapparates festzustellen, bringt man den absorbirten Gasbestandtheil in Gestalt einer unlöslichen Verbindung, eines Niederschlags, zur Abscheidung und schliesslich zur Wägung.

4. Einrichtung und Ausstattung des Arbeitslocals.

Durchaus nicht immer bildet ein regelrecht eingerichtetes Laboratorium die Arbeitsstätte Desjenigen, dem die Durchführung von Gasuntersuchungen für technische Zwecke obliegt. An den verschiedensten Punkten, in der Nähe von Oefen, Canälen und Schornsteinen, auf offenen Höfen, im freien Felde, ja unter der Erde kann er genöthigt sein, seine Apparate aufzustellen, um Gasproben wegzunehmen und sie womöglich gleich an Ort und Stelle zu untersuchen. Es scheint erklärlich, dass beim Arbeiten auf solchen fliegenden Stationen die Genauigkeit des Resultats durch die Ungunst der Verhältnisse erheblich beeinträchtigt werden kann, weil es unter Umständen ganz unmöglich ist, äussere störende Einflüsse fernzuhalten.

Anders im Laboratorium. Hier kann und muss für alle die Vorkehrungen Sorge getragen werden, welche ein nicht nur rasches und bequemes, sondern auch genaues Arbeiten möglich machen, und in gewissem, mehr oder minder weit gehendem Grade werden sich diese auch auf interimistische Verhältnisse übertragen lassen.

Als Arbeitsraum wähle man ein Zimmer, welches möglichst geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Seine Mauern sollen starkwandig und der Bestrahlung durch die Sonne nicht zu sehr ausgesetzt sein, die Fenster sollen viel Licht geben und thunlichst nach Norden liegen. Soweit dasselbe geheizt werden muss, empfiehlt es sich, zur Heizung einen Regulirofen

anzuwenden und diesen schon am Abend anzuzünden, damit über Nacht eine gleichmässige Durchwärmung des Raumes und der darin befindlichen Gegenstände eintritt und tagsüber die störende Einwirkung strahlender Wärme nach Möglichkeit vermieden wird.

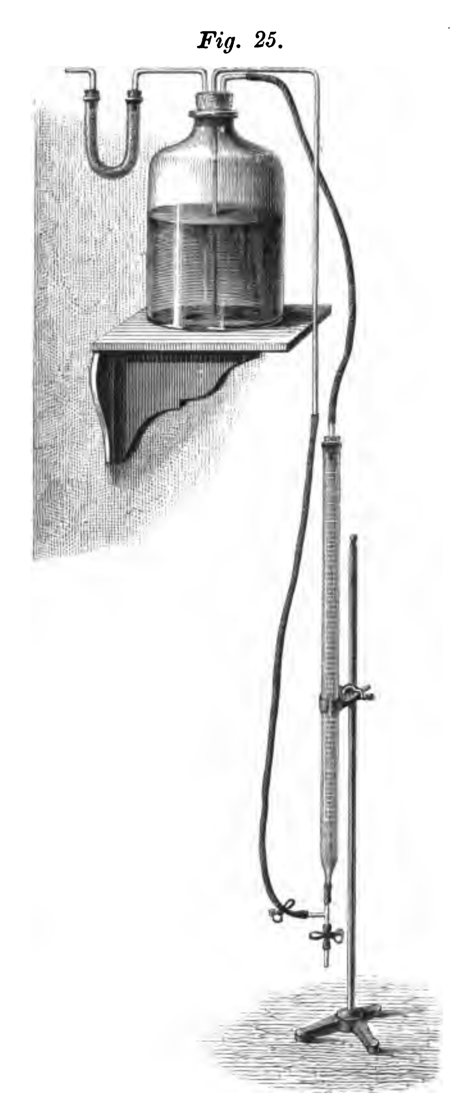
Die Temperatur der Apparate, Reagentien, Sperr- und Absorptionsflüssigkeiten soll mit derjenigen des Arbeitsraumes übereinstimmen, weshalb man sie in demselben und nicht in einem gesonderten Locale aufbewahrt. Um überall gleichmässig temperirtes Sperrwasser zur Verfügung zu haben, bringt man etwa 1,5 ^{m} über Tischhöhe in entsprechenden Abständen an der Wand Consolen an, auf welchen sich Glasflaschen oder lackirte Blechgefässe befinden, die stetig mit destillirtem oder mit reinem, klarem Brunnenwasser gefüllt erhalten werden. Dieselben haben am Boden eine Tubulatur, die zur Aufnahme eines Kautschukpfropfens mit nicht zu engem, rechtwinkelig nach unten gebogenem Glasrohr dient, an welches sich ein auf den Arbeitstisch herabhängender Gummischlauch anschliesst, der ein gläsernes Mundstück und dicht darüber einen kräftigen Quetschhahn trägt. Während des Nichtgebrauches stellt man das Mundstück in einen kleinen, an die Wand befestigten Glasnapf, wodurch das Hin- und Herschwanken des Schlauches und das Abtropfen von Wasser vermieden wird. (S. Fig. 32, S. 49.)

Die Arbeitstische sind mit Schubkästen versehen, in welchen die erforderlichen Vorräthe an Kautschukschlauch von verschiedener Weite, an Glas-, Capillar-, Verbrennungsröhren, **T**- und Verbindungsstücken, Quetschhähnen, Reagenspapieren u. dgl. m. aufbewahrt werden. Einzelne kleine Tische umgiebt man mit einer ringsum laufenden, abgeschrägten Holzleiste, lässt sie nach der Mitte zu abfallen und schneidet am tiefsten Punkte eine kreisrunde Oeffnung ein, in welche ein Glastrichter mit Abfallrohr eingesetzt wird. Hierauf belegt man die Tischplatte mit dünnem Bleiblech, schneidet über dem Trichter eine Abflussöffnung in dasselbe und legt es gleichmässig an die innere Trichterwandung an. In gleicher Weise wird es an der äusseren Begrenzung der Holzleiste umgefalzt. Derartig vorgerichteter Tische bedient man sich beim Arbeiten mit ätzenden Flüssigkeiten, die man dann ohne Weiteres abfliessen lassen und durch Nachspülen mit Wasser beseitigen kann.

Das Laboratorium muss mit Wasserleitung zum Füllen der Standgefässe, Gasometer und Aspiratoren, sowie zum Betriebe

der hydraulischen Saugvorrichtungen und mit Wascheinrichtung zum Reinigen der Apparate versehen sein. Durch das Arbeitszimmer läuft ferner eine Leuchtgasleitung, von der sich an geeigneten Stellen Hähne verschiedenen Kalibers abzweigen. Die kleineren derselben liefern das Gas zur Erhitzung der Verbrennungscapillaren, die grösseren speisen die den Verbrennungsöfen zugehörigen Brenner. Im Laboratorium der Freiberger Bergacademie befindet sich auch eine Leitung für die zu Uebungsarbeiten bestimmten Gasgemische, welche in grossen, 150 l fassenden Gasometern aufbewahrt und den einzelnen Arbeitsplätzen zugeführt werden. Ebenso ist eine Luftleitung vorhanden, welche in bequemer Weise die zum Auswaschen der Verbrennungs- und Absorptionsapparate erforderliche Luft liefert.

Fig. 25.



Barometer, Thermometer, Correctionsapparat, sowie das für genauere Ablesungen erforderliche Kathetometer müssen ebenfalls geeignete Aufstellung, letzteres am besten solche auf einem gemauerten Pfeiler, finden.

Ausser Mess- und Absorptionsapparaten verschiedener Construction, Aufbewahrungsgefässen für Reagentien, Absorptions- und Titerflüssigkeiten, müssen endlich in ausreichender Menge und Auswahl Büretten, Pipetten, Messkolben, graduirte Cylinder, überhaupt alle die Gegenstände vorhanden sein,

deren man zur Ausführung titrimetrischer Arbeiten bedarf. Häufig benutzte oder veränderliche Titerflüssigkeiten bringt man am besten in einer Zu- und Abflussbürette zur Abmessung, welche nebst der zugehörigen Vorrathsflasche ein- für allemal aufgestellt ist (Fig. 25) und deren Einrichtung ohne Weiteres aus der Abbildung ersichtlich ist.

Dritter Abschnitt.

Apparate und Methoden zur Ausführung gasanalytischer Untersuchungen.

I. Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Absorption.

1. Directe gasvolumetrische Bestimmung.

A. Bestimmung unter Anwendung von Apparaten mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung.

a. Cl. Winkler's Gasbürette.

Der nachstehend beschriebene, im Jahre 1872 vom Verfasser construirte Apparat soll, obwohl er inmittelst durch weitaus zweckmässigere Apparate entbehrlich geworden ist, hier nur um deshalb Erwähnung finden, weil er noch immer vielfach angewendet wird und weil das Arbeiten damit für den Lernenden in gewissem Grade instructiv ist.

Anordnung. Zwei communicirende Röhren, die Messröhre *A* (Fig. 26) und die Niveauröhre *B*, welche von den Klammern eines eisernen Stativs festgehalten werden, sind an ihren unteren Enden durch ein **T**-Rohr aus Kautschuk *d* verbunden, dessen Abzweigung für gewöhnlich durch einen Quetschhahn verschlossen wird. Die Messröhre *A* dient zur Aufnahme des Gases und trägt unten einen eigenartig construirten Hahn *a* (Fig. 27, 28, 29) mit zwei Bohrungen; die eine derselben ist eine gewöhnliche Querdurchbohrung, die andere bildet eine von der äusseren Begrenzung des Hahnschlüssels in dessen Längsrichtung fortlaufende Curve und endet in einem Rohransatz, der seinerseits durch

einen Quetschhahn abgeschlossen ist. Es braucht nicht besonders dargethan zu werden, dass mit Hilfe dieses Dreiwegehahnes alle

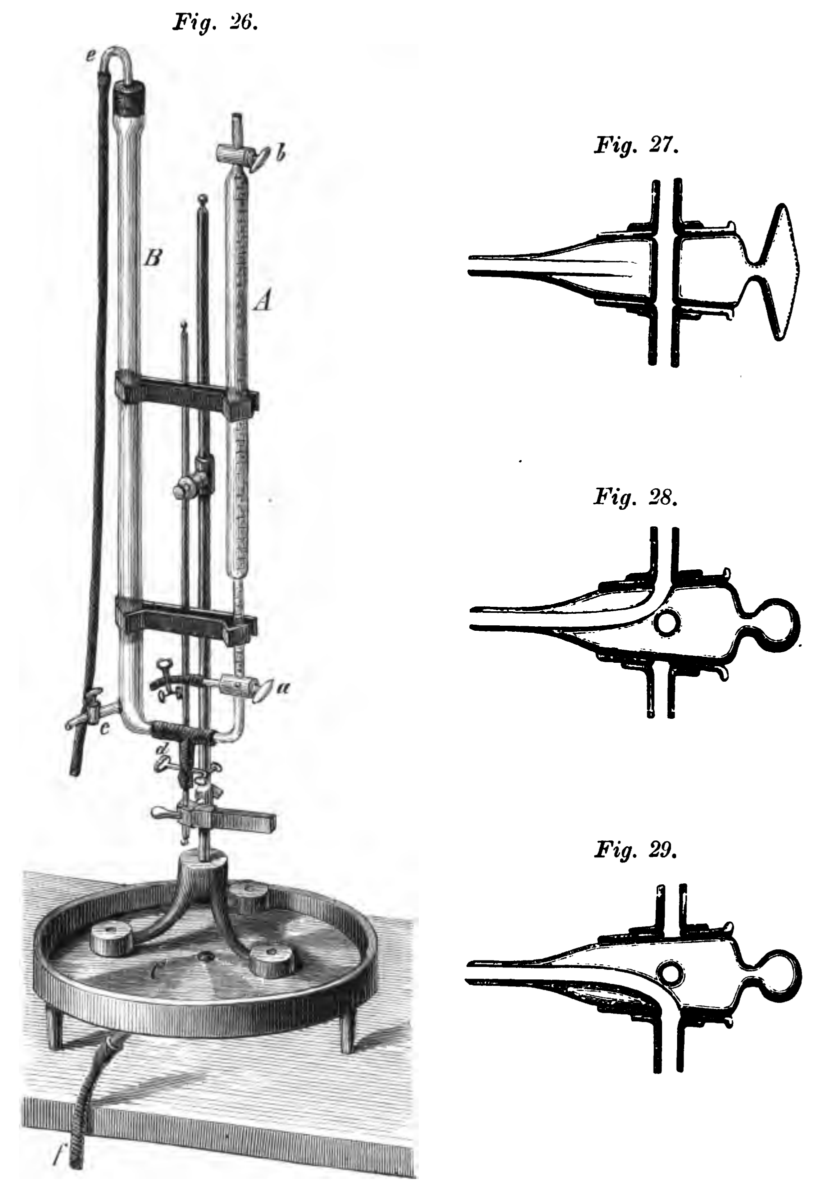


Fig. 26. *Fig. 27.* *Fig. 28.* *Fig. 29.*

denkbaren Communicationen der Röhrenschenkel unter sich, wie auch mit der äusseren Luft oder einem Gaszuführungsrohr her-

gestellt werden können. In ihrem oberen Theile ist die Messröhre durch den einfachen Hahn *b* abgeschlossen.

Der Inhalt der Messröhre beträgt von Hahnschlüssel zu Hahnschlüssel ungefähr 100 ^{cbcm}. Er ist ein- für allemal genau gemessen und sein Betrag durch Einätzung auf jedem Röhrenexemplar verzeichnet. Im Uebrigen ist die Röhre von unten nach oben in Cubikcentimeter und deren Decimalen getheilt, und zwar erstreckt sich diese Theilung auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen, von denen die untere behufs Messung kleiner Gasvolumina absichtlich auf etwa ein Viertel der gesammten Rohrlänge fortgesetzt ist, während die obere von verschwindender Kürze sein soll, weil sich im anderen Falle leicht Flüssigkeit darin festsetzt.

Die Niveauröhre *B* dient zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit. Sie ist oben durch einen Kautschukpfropfen geschlossen, der ein umgebogenes Glasrohr *e* mit Kautschukschlauch trägt. Der seitlich davon angebrachte Ablasshahn *c*, welcher die Zerbrechlichkeit des Apparates vermehrt, ist nicht unbedingt erforderlich und kann in Wegfall kommen.

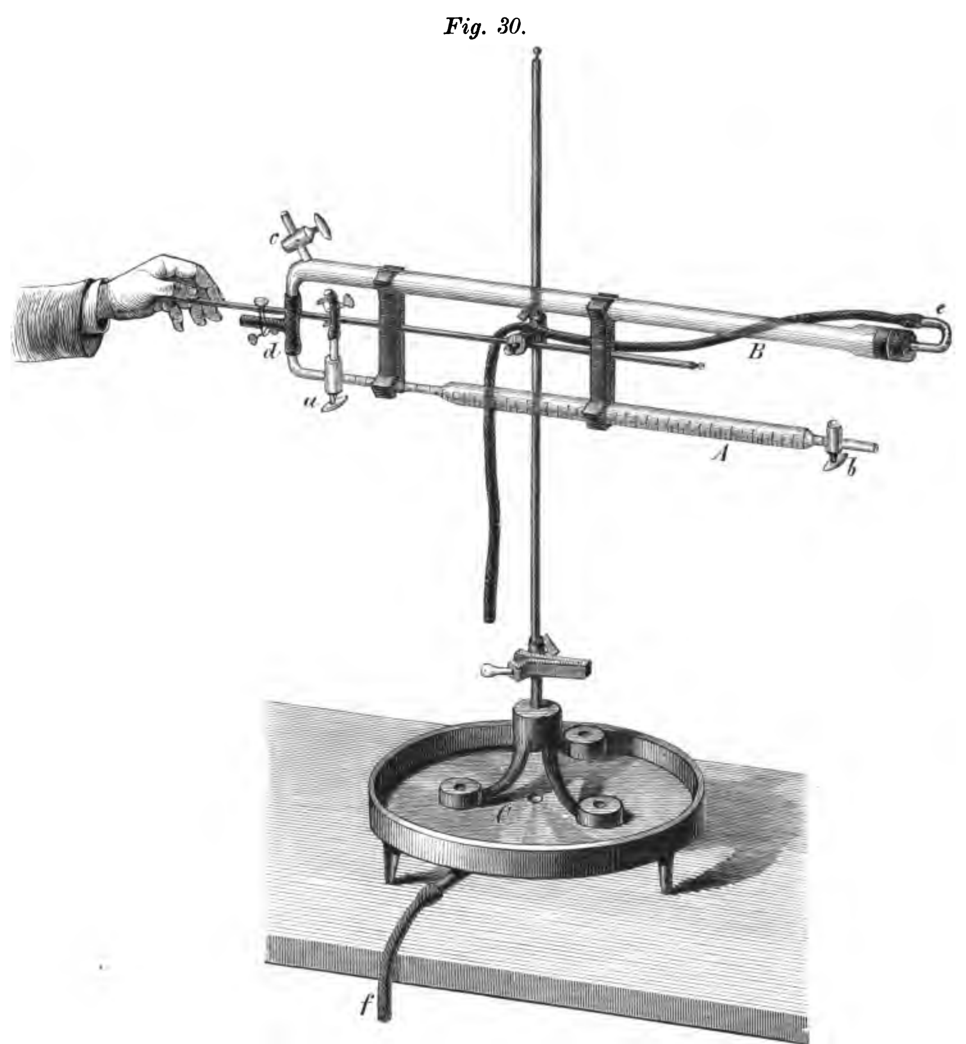
Das Stativ des Apparates ist mit drehbarem Röhrenhalter versehen, so dass man dem Röhrenpaare nach Belieben verticale oder horinzontale Stellung zu geben vermag. Sofern ein geeigneter Arbeitstisch (S. 39) nicht zur Verfügung steht, stellt man dasselbe auf einen verbleiten Holzuntersatz *C*, der mit Abflussrohr für die meist alkalischen Absorptionsflüssigkeiten und Spülwässer versehen ist.

Handhabung. Man öffnet den Hahn *b* und vermittelt durch den Hahn *a* die Communication der Messröhre *A* mit der Gasquelle, worauf man unter Anwendung einer Kautschukpumpe oder eines Aspirators solange Gas durch die Messröhre strömen lässt, bis alle Luft daraus verdrängt ist. Je nachdem hierbei gedrückt oder gesaugt worden ist, wird zuerst der Hahn *a* oder der Hahn *b* zum Abschluss gebracht, damit man auch sicher sein kann, dass die genommene Gasprobe unter atmosphärischem Druck steht. Der Hahn *a* wird dabei so gestellt, dass die innere Mündung seiner Längsdurchbohrung nach unten gerichtet ist (wie bei Fig. 29, S. 43).

Nun füllt man die Niveauröhre *B* mit Absorptionsflüssigkeit, lässt die sich unterhalb des Hahnes *a* einsackende Luft durch kurzes Oeffnen des sich an jenem befindenden Quetschhahns austreten und kann hierauf, da Gas und Flüssigkeit jetzt nur

noch durch den Hahnschlüssel getrennt sind, die Absorption beginnen. Zu diesem Zwecke dreht man den Hahnschlüssel um 90° und stellt so die Communication zwischen beiden Röhren her. Sogleich beginnt die Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre

Fig. 30.



einzutreten; durch Einblasen von Luft in den an die Niveauröhre *B* angesetzten Kautschukschlauch treibt man dieselbe ein Stück empor und schliesst gleichzeitig den Hahn *a* in der früheren Weise ab. Indem man hierauf dem Röhrenpaar wechselsweise Horizontal- und Verticalstellung giebt (Fig. 30), bringt man Gas

und Flüssigkeit in innige Berührung und erreicht durch solches Hin- und Herwiegen die rasche Aufnahme des absorbirbaren Gasbestandtheils. Dringt bei erneutem Oeffnen des Hahnes *a* keine Flüssigkeit mehr in die Messröhre ein, so ist die Absorption beendet. Es gilt jetzt nur noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch den seitlichen Abflusshahn *c* oder auch eben so gut durch den Quetschhahn *d* bewerkstelligt. Selbstverständlich muss der Hahn *a* hierbei geöffnet bleiben. Das nach *A* eingetretene Flüssigkeitsvolumen entspricht demjenigen des absorbirten Gases, und wenn man dasselbe mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre dividirt, so erhält man dieses in Volumenprocenten.

Nach jeder Bestimmung unterwirft man den Apparat einem ganz gründlichen Ausspülen mit Wasser, trocknet die Hähne mit Filtrirpapier aus und fettet sie vor dem Wiedergebrauch gleichmässig, aber schwach ein. Bei der Aufbewahrung des Apparates mache man es sich zur Regel, die Hahnschlüssel herauszunehmen, weil sie sich sonst leicht sehr fest setzen.

Anwendung:

a. Bestimmung der Kohlensäure in Gemengen von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hohofen-, Kalkofen-, Saturationsgasen etc. Als Absorptionsmittel dient mässig starke Kalilauge.

b. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft. Die Absorption wird mit alkalischer Pyrogallussäure vorgenommen, wobei man, um an Reagens zu sparen, die concentrirte Lösung der erforderlichen Pyrogallussäure zuerst in die Niveauröhre eingiesst, sie bis dicht unter den Hahnschlüssel *a* befördert und dann erst Kalilauge nachfüllt.

b. M. Honigmann's Gasbürette.[1]

Anordnung. Die Bürette *A* (Fig. 31) besteht aus einer an beiden Enden verjüngten Messröhre, welche oben durch den einfachen Hahn *a* abgeschlossen ist, während das untere Ende *b*

---

[1]) Briefliche Mittheilung des Herrn Moritz Honigmann in Grevenberg-Aachen vom 15. März 1881.

nur mit einem Stück starkwandigem Kautschukschlauch versehen wird, im Uebrigen aber offen bleibt. Die Nullmarke der bis zu $^1/_5$ cbcm getheilten Röhre befindet sich im unteren Theile und von ihr ab bis zum Hahnschlüssel beträgt der Inhalt der Bürette gerade 100cbcm. Die Absorptionsflüssigkeit befindet sich im Glascylinder *C*; in dieselbe lässt sich, da das angesteckte Schlauchende Biegsamkeit besitzt, die Bürette bis zu einem beliebigen Punkte eintauchen.

Handhabung. Die Bürette ist insbesondere zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der bei der Ammoniaksoda-Fabrikation verwendeten kohlensäurereichen Gasgemenge bestimmt. Man saugt solange Gas durch dieselbe, bis alle Luft verdrängt ist, schliesst den Hahn *a* ab und senkt sie mit dem Schlauchende in den mit Kalilauge gefüllten Cylinder *C* bis gerade zum Nullpunkt ein, worauf man den Hahn *a* einen Augenblick lüftet, um atmosphärischen Druck herzustellen. Auf diese einfache Weise gelingt es, 100cbcm Gas zur Absperrung zu bringen. Die Absorption der Kohlensäure wird dadurch eingeleitet, dass man die Bürette zunächst ein Stück über den Nullpunkt eintaucht, damit ihre innere Wandung sich mit Kalilauge benetze, und sie sodann soweit aus der Flüssigkeit herauszieht, dass das Schlauchende zwar darin verbleibt, die Bürette selbst aber über den Cylinderrand zu stehen kommt, so dass man dieselbe heberartig zur Seite und nach unten neigen kann. Sofort beginnt die Kalilauge einzutreten und nach mehrmaligem Hin- und Herwiegen ist die Absorption beendet. Jetzt senkt man die Messröhre wieder in die Flüssigkeit ein und zwar soweit, dass der innere und der äussere Flüssigkeitsspiegel in gleiches Niveau zu liegen kommen, worauf man die Ablesung vornehmen kann. Dieselbe ergiebt den Gehalt des Gases an Kohlensäure direct in Volumenprocenten. Vollkommene Genauigkeit lässt sich von diesem Apparate nicht erwarten, doch zeichnet er sich durch Einfachheit der Construction und Handhabung aus und liefert das Resultat in wenigen Augenblicken. Nach jeder Absorption müssen Messröhre und Schlauch auf das Sorgfältigste mit Wasser ausgespült werden.

Fig. 31.

a A C

Anwendung:

Bestimmung der Kohlensäure in Gemengen von Luft und Kohlensäuregas, in Kalkofen-, Saturationsgasen etc.

c. H. Bunte's Gasbürette.

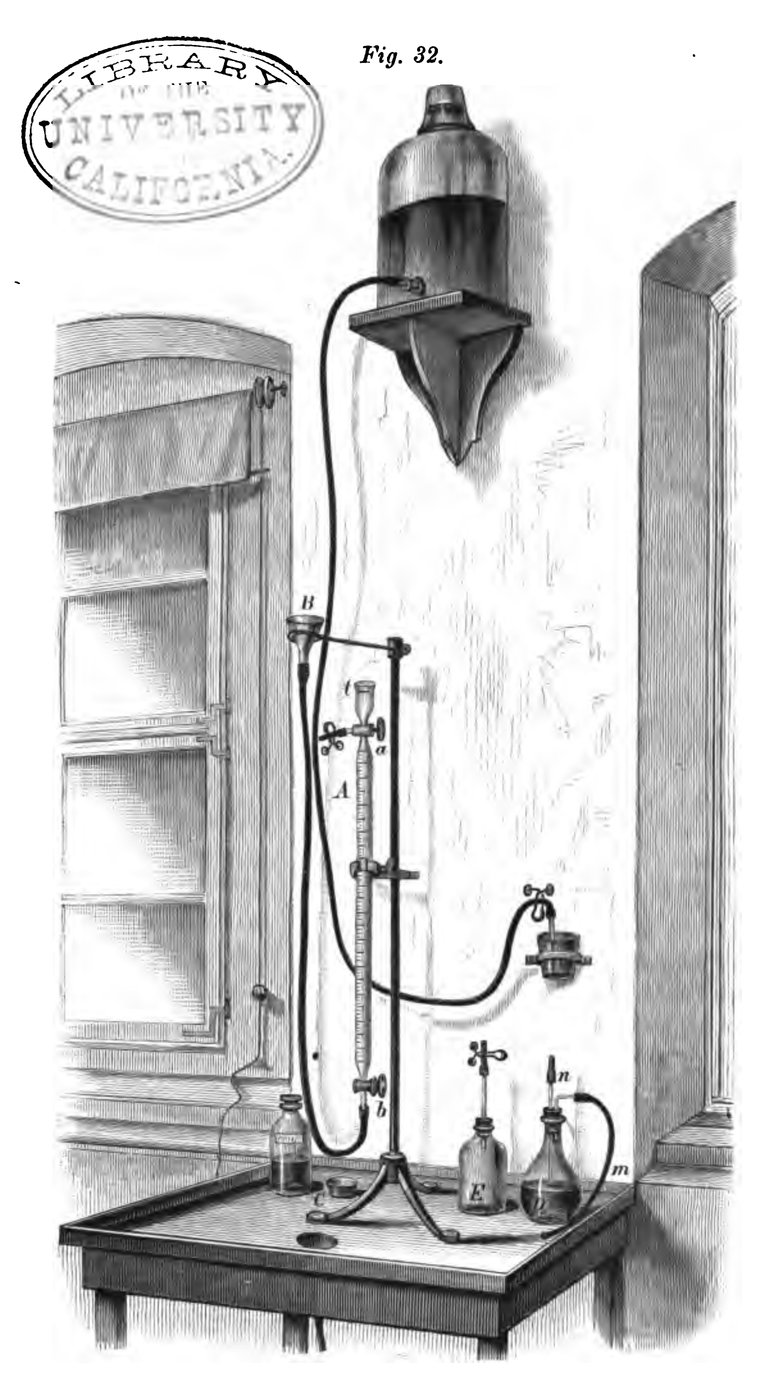
Anordnung. Die nach Befinden ihrer ganzen Länge nach mit einem Wassermantel umgebene Messröhre *A* (Fig. 32) trägt einen mit Marke versehenen Trichteraufsatz *t* und ist oben durch den Dreiwegehahn *a* (vergl. S. 43), unten durch den einfachen Hahn *b* abgeschlossen. Der Raum zwischen diesen beiden Hähnen beträgt etwas mehr als 110 cbcm und ist in Cubikcentimeter und deren Bruchtheile ($^1/_5$) getheilt. Der Theilstrich 100 fällt mit dem Schlüssel des oberen Hahnes *a* zusammen, der Nullpunkt liegt 6 bis 8 cm oberhalb des Hahnes *b* und die Theilung ist noch 10 cbcm über jenen hinaus fortgesetzt. Die Messung eines Gases erfolgt bei dieser Bürette stets unter dem Druck der atmosphärischen Luft plus dem Druck der im Trichteraufsatze befindlichen, bis zur Marke reichenden Wassersäule.

Die Messröhre hängt in einem eisernen Stative mit leicht auslösbarer Klammer; ein zweiter Arm dieses Stativs trägt den Trichter *B*, welcher durch einen Kautschukschlauch von etwa 3 mm Weite mit der capillaren Ausflussspitze der Bürette verbunden werden kann.

Man bedarf ferner eines kleinen Napfes *C* aus Glas oder Porzellan, welcher zur Aufnahme des Absorptionsmittels dient, und zweier Saugflaschen, deren Einrichtung ohne Weiteres durch die Abbildung verständlich wird. Die Flasche *D* ist dazu bestimmt, Wasser in die Bürette einzudrücken oder auch daraus abzusaugen. In beiden Fällen steckt man das Kautschukende *n* an die Bürettenspitze *b* an, während man gleichzeitig mit dem Munde Luft in das Rohr *m* einbläst, so dass während des Ansteckens durch *n* stetig Wasser ausfliesst, sich also keine Lufteinsackung bilden kann, eine Maassregel, deren Beobachtung nie versäumt werden darf. Gilt es, grössere Flüssigkeitsmengen aus der Bürette abzusaugen, so kann man sich der Flasche *E* bedienen, welche ohne Weiteres mit dem Schlauchstück an die Bürettenspitze angesetzt wird, nachdem man dieselbe vorher mit Hilfe einer Wasserluftpumpe evacuirt hatte.

Handhabung. Man füllt die Bürette durch den Trichter *B* mit Wasser, bis dieses in den Trichteraufsatz einzutreten

Fig. 32.



beginnt, schliesst die Hähne und zieht den Kautschukschlauch von der Bürettenspitze ab. Hieraufsetzt man die Längsbohrung des Hahnes *a* mit dem bereits gefüllten Gaszuleitungsrohr in Verbindung und bewirkt die Ansaugung des Gases durch Ausfliessenlassen von Wasser aus der Hahnspitze *b*. Man lässt geflissentlich etwas mehr als 100 cbcm, z. B. 105 cbcm, in die Bürette eintreten und bewirkt hierauf die Einstellung auf die Nullmarke in folgender Weise:

Man drückt mit Hilfe der Flasche *D* soviel Wasser in die Bürette, dass eine Comprimirung des Gases auf etwa 95 cbcm eintritt, dann schliesst man den Hahn *b*, nimmt die Flasche *D* wieder ab und bewirkt durch vorsichtiges Drehen des Hahnes *b* den Wiederausfluss des Wassers bis genau zur Nullmarke. Das Gas steht jetzt noch immer unter Ueberdruck und man hat nun durch eine letzte Operation denjenigen Druck herzustellen, unter welchem beim vorliegenden Apparate jede Messung ohne Ausnahme stattfinden soll. Zu dem Ende füllt man den Trichteraufsatz *t* bis zur Marke mit Wasser und öffnet den Hahn *a* einen Augenblick nach oben, wobei der Gasüberschuss durch das Wasser entweicht. Jetzt befinden sich in der Bürette genau 100 cbcm Gas vom Druck der Atmosphäre plus dem Druck der im Trichteraufsatz stehenden Wassersäule.

Es braucht wohl kaum besonders ausgesprochen zu werden, dass man die Füllung der Bürette ebenso gut auf die Weise bewerkstelligen kann, dass man das zu untersuchende Gas mittelst einer Kautschukpumpe oder eines anderen Aspirators so lange durch letztere hindurchsaugt, bis alle Luft verdrängt ist, und dass man dann erst mit Hilfe der Flasche *D* in der beschriebenen Weise Sperrwasser von unten in dieselbe eindrückt, auf die Nullmarke einstellt, den Trichteraufsatz bis zur Marke mit Wasser füllt und durch vorübergehendes Oeffnen des Hahnes *a* den Ueberdruck aufhebt.

Um nun einen Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen, gilt es, eine geeignete Absorptionsflüssigkeit in die Bürette einzuführen. Man saugt zunächst das darin befindliche Wasser unter Anwendung der Flasche *D* bis zum Hahn *b* ab, schliesst diesen und taucht die Bürettenspitze in den die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Napf *C*. Wird jetzt der Hahn *b* auf's Neue geöffnet, so dringt ein dem des abgesaugten Wassers fast gleiches Volumen Absorptionsflüssigkeit in die Bürette ein und es steigt diese ihres höheren specifischen Gewichtes halber zwar nicht ganz, aber

doch beinahe bis zur Nullmarke empor. Auf jeden Fall genügt die eingedrungene Flüssigkeitsmenge zur Entfernung des zu bestimmenden Gasbestandtheils, und es bleibt, um diese herbeizuführen, nur noch übrig, Gas und Flüssigkeit in innige Berührung zu bringen. Zu dem Ende fasst man die Bürette nach Abschluss des Hahnes *b* am Trichteraufsatz, dessen Oeffnung dabei mit dem Ballen der Hand verschliessend, und bewegt sie in kurzen, aber sanften Stössen auf und nieder. Nach erfolgter Absorption senkt man die Bürettenspitze auf's Neue in den Napf *C* und öffnet den Hahn *b*, worauf an Stelle des absorbirten Gases Flüssigkeit in die Bürette eindringt. Bleibt nach Wiederholung der beschriebenen Operationen der Flüssigkeitsstand der nämliche, so kann die Ablesung vorgenommen werden. Vorher aber hat man das Gas noch unter den richtigen Druck zu bringen. Dies geschieht in der Weise, dass man aus dem Trichteraufsatz Wasser in die Bürette einfliessen lässt, was gleichzeitig ein Abspülen der inneren Wandung zur Folge hat, und dass man hierauf, während der Hahn *a* nach oben geöffnet bleibt, das eingeflossene Wasser bis zur Trichtermarke ergänzt.

Da das Adhäsionsvermögen der Absorptionsflüssigkeiten ein verschiedenes ist, so empfiehlt es sich, letztere durch Wasser zu verdrängen und darauf die Ablesung zu wiederholen. Man öffnet beide Hähne, während ein stetiger, angemessener Wasserzufluss in den Trichteraufsatz stattfindet, und lässt das Durchfliessen des Wassers durch die Bürette so lange andauern, bis die ursprüngliche Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist. Ein Gasverlust kann hierbei nicht eintreten und deshalb wird es möglich, nach erfolgtem Absaugen des in der Bürette befindlichen Wassers, ein anderes Reagens in diese eintreten zu lassen und durch dasselbe einen zweiten Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen. In gleicher Weise lässt sich nach jedesmaligem Auswaschen unter Anwendung geeigneter Absorptionsflüssigkeiten ein dritter und vierter Gasbestandtheil entfernen und volumetrisch bestimmen.

Anwendung:

a. Bestimmung der Kohlensäure in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hohofen-, Kalkofen-, Generatorgasen etc. Als Absorptionsmittel dient mässig starke Kalilauge.

b. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft. Als Absorptionsmittel dient alkalische Pyrogallus-

säure. Um letztere nicht zu verschwenden, bringt man sie in ganz concentrirte wässerige Lösung, führt diese zunächst in die Bürette ein und lässt erst im Anschluss daran die Kalilauge darin aufsteigen. Letztere muss concentrirt angewendet werden.

c. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in einem Verbrennungsgase. Man absorbirt die Kohlensäure mit Kalilauge, wäscht aus und absorbirt den Sauerstoff mit Pyrogallussäure in stark alkalischer Lösung. Nach abermaligem Auswaschen verbleibt der Stickstoff als Rest.

d. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in Hohofen-, Generatorgasen etc. Man absorbirt wie bei *c* Kohlensäure und Sauerstoff, hierauf Kohlenoxyd durch salzsaure Kupferchlorürlösung, verdrängt diese anfänglich durch salzsäurehaltiges, dann durch reines Wasser und bringt schliesslich den verbliebenen Stickstoff zur Messung.

B. Bestimmung unter Anwendung von Apparaten mit gesonderter Mess- und Absorptionsvorrichtung.

Statt die Absorption eines Gasbestandtheils in der Messröhre selbst vorzunehmen, bewerkstelligt man dieselbe vielfach in einem besonderen Gefässe, welches zur Aufbewahrung des Absorptionsmittels dient und in welchem man das zu untersuchende Gas nach vorgenommener Messung mit diesem in Berührung bringt. Nach Beendigung der Absorption führt man dann den verbliebenen Gasrest wieder in die Messröhre über und bestimmt sein Volumen. Aus der Differenz beider Messungen ergiebt sich das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils. Es gestattet dieses Verfahren eine weitgehende Ausnutzung des Absorptionsmittels und macht nicht nach jeder Bestimmung die Reinigung der Messröhre nöthig, vielmehr lassen sich mit seiner Hilfe Hunderte von Messungen hintereinander ausführen, ohne dass eine wesentliche Zwischenarbeit und bevor die Reinigung und Neufüllung des Apparates nöthig wird.

Mess- und Absorptionsgefäss müssen hierbei in dauernde oder vorübergehende Verbindung gebracht werden können; man bewirkt diese in der Regel durch ein enges Capillarrohr, dessen Inhalt kaum $^1/_{10}$ ^{cbcm} beträgt; die darin befindliche Luftmenge,

welche sich dem untersuchten Gase beigesellt, ist mithin eine so geringfügige, dass sie keinen wesentlichen Einfluss auf den Ausfall des Resultates ausübt. In besonderen Fällen bleibt es auch unbenommen, dieses capillare Verbindungsrohr mit Wasser zu füllen und so die Luft daraus zu verdrängen.

Der erste Apparat dieser Art ist von C. Scheibler construirt worden. Derselbe diente dem speciellen Zwecke, den Kohlensäuregehalt der Saturationsgase in Zuckerfabriken zu ermitteln, und ist neben anderen Apparaten in des Verf. „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase" beschrieben worden. Derselbe hat s. Z. treffliche Dienste geleistet, dürfte aber inmittelst anderen, einfacheren Apparaten das Feld geräumt haben. Gleiches gilt von dem früher ebenfalls viel benutzten M. Liebig'schen Apparate.

a. M. H. Orsat's Apparat.[1])

Anordnung. Die Messröhre *A* (Fig. 33) fasst von der in ihrem unteren Theile befindlichen Nullmarke bis zum oberen capillaren Ende 100 cbcm, ihre Theilung ($^1/_5$) erstreckt sich jedoch nur auf 40 cbcm und hört dort auf, wo die Röhre durch Aufblasen erweitert worden ist. Um den Gasinhalt der Messröhre dem Einfluss äusserer Temperaturschwankungen zu entziehen, ist letztere mit einem oben und unten durch Gummipfropfen geschlossenen, mit Wasser gefüllten Mantelrohr umgeben, auf welchem sich ein weisser Milchglas-Hintergrund befindet, von dem sich die schwarze Scala der Messröhre scharf abhebt. Mit ihrem unteren Ende steht die Bürette in Schlauchverbindung mit der zu zwei Drittel mit Wasser gefüllten Niveauflasche *B*, an das andere schliesst sich ein rechtwinkelig abgebogenes, gläsernes Capillarrohr *r* an, welches in den Dreiwegehahn *h* mündet

[1]) Der Orsat'sche Apparat ist dem wenig bekannten Apparate von Schlösing und Rolland nachgebildet und beruht gleich diesem auf einem zuerst von Regnault und Reiset angewendeten Princip. Derselbe hat ausserordentliche Verbreitung und vielfache Abänderung erfahren. Letztere erfolgte z. B. durch J. Salleron, J. Aron, Ferd. Fischer, Rob. Muencke, E. Tomson (vergl. des Verf. „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase"). Der Verf. giebt dem von Rob. Muencke in Berlin construirten Apparate in seiner jetzigen Gestaltung den Vorzug und bringt deshalb auch nur diesen zur Beschreibung.

und durch eine Holzumfassung vor dem Zerbrechen geschützt ist. Von diesem zweigen rechtwinkelig nach unten die einfachen Glashähne h', h'', h''' ab, deren Röhren ebenfalls capillar sind und welche durch Schlauchstücke in Verbindung mit den drei U-förmig gebogenen und mit Glasröhrenbündeln gefüllten Absorptionsgefässen C', C'', C''' stehen, deren erstes mit Kali-

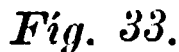
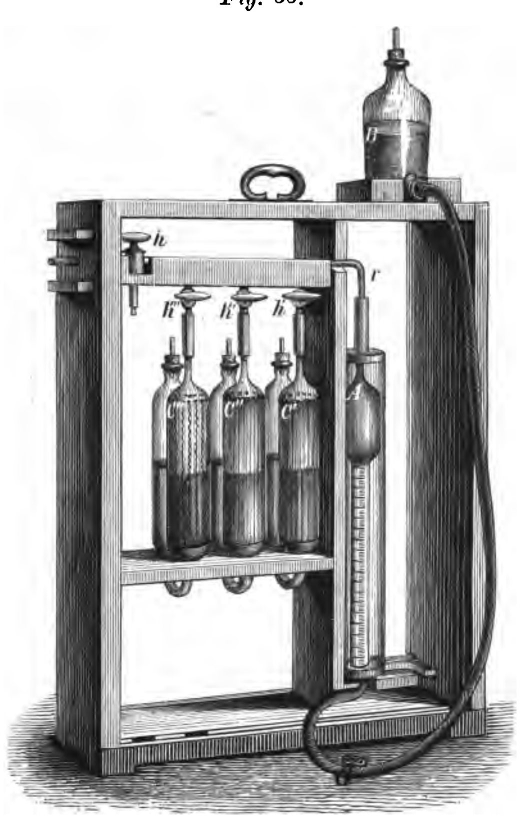


Fig. 33.



lauge, deren zweites mit alkalischer Pyrogallussäure, deren drittes mit salzsaurem Kupferchlorür in concentrirter Lösung gefüllt ist. Um die Kupferchlorürlösung in unverändertem Zustande zu erhalten, lässt man sie stetig mit Spiralen aus Kupferdraht in Berührung, welche in die die Füllung des Absorptionsgefässes C''' bildenden Glasröhren eingeschoben werden. Die erwähnten Flüssigkeiten dienen zur Absorption von Kohlensäure, beziehentlich Sauerstoff und Kohlenoxyd, der ganze Apparat ist, wie hieraus

ersichtlich, vorwiegend zur Untersuchung von Verbrennungsgasen bestimmt. Die Absorption des Sauerstoffs lässt sich auch durch feuchten Phosphor bewerkstelligen; soll dies geschehen, so giebt man dem Gefässe *C''* oben eine kleine, durch einen weichen Gummipfropfen verschliessbare Tubulatur, durch welche man unter Wasser dünne Phosphorstängelchen[1]) eintragen kann, bis das Gefäss gefüllt ist. Eine Glasrohreinlage erfolgt in solchem Falle nicht. Die Absorptionsgefässe werden bis reichlich zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt und diese sodann bis zu der im capillaren Halse angebrachten Marke emporgezogen. Das Emporziehen erfolgt einfach auf die Weise, dass man bei geöffnetem Verbindungshahn die Wasserfüllung der Bürette *A* ablaufen lässt, zu welchem Zwecke die Niveauflasche *B* natürlich gesenkt werden muss. Um endlich die Absorptionsflüssigkeiten vor der Einwirkung der Luft zu schützen, schliesst man die Ausgangsenden der Absorptionsgefässe durch Aufstecken kleiner Ballons aus Kautschukmembran ab. Der Apparat befindet sich in einem tragbaren, an beiden Seiten durch Schiebethüren verschliessbaren Holzkasten.

Handhabung. Man stellt die Niveauflasche *B* hoch, öffnet den Hahn *h* und lässt sich die Messröhre *A* bis zur Capillare mit Wasser füllen. Hierauf verbindet man das Ausgangsende der Capillare mit dem Saugrohre, durch welches die Gasprobe entnommen werden soll, die nach unten gerichtete Bohrung des Dreiwegehahns *h* aber mit einer Saugpumpe aus Kautschuk und entfernt mit Hilfe dieser die Luft aus der Rohrleitung. Die Ansaugung der Gasprobe wird hierauf einfach dadurch bewirkt, dass man die Niveauflasche *B* senkt und den Hahn *h* um 90° dreht. Man lässt das Wasser etwas bis unter die Nullmarke abfliessen, schliesst den Hahn *h* ab, comprimirt das Gas durch Heben der Niveauflasche *B* so weit, dass das Wasser bis über die Nullmarke emporsteigt, kneift den Verbindungsschlauch dicht an der Ansatzstelle mit den Fingern oder einem Quetschhahn zu und lässt hierauf, nachdem man die Niveauflasche *B* wieder gesenkt hat, durch vorsichtiges Lüften des Schlauchs den Wasserüberschuss bis zur Nullmarke austreten. Schliesslich hat noch ein momentanes Oeffnen des Hahns *h* zu erfolgen, um atmosphärischen Druck herzustellen, worauf sich in der Messröhre genau 100 ^{cbcm} Gas abgesperrt befinden.

---

[1]) Zu beziehen von Th. Schuchardt in Görlitz.

Nun schreitet man zur Absorption. Zuerst bestimmt man den Gehalt an Kohlensäure, indem man das Gas in die U-Röhre C' überfüllt. Das geschieht in der Weise, dass man die Niveauflasche B hebt und gleichzeitig den Hahn h' öffnet. Die Absorption kann dadurch beschleunigt werden, dass man das Gas durch wechselsweises Senken und Heben der Niveauflasche zwischen C und A herüber und hinüber wandern lässt, während welcher Operation der Hahn h' geöffnet bleiben kann. Zuletzt wird der Flüssigkeitsspiegel in C' auf die Marke eingestellt und der Hahn h' geschlossen. Nun kann die Ablesung vorgenommen werden, nachdem man die Niveauflasche soweit gehoben hat, dass ihr Inhalt mit dem in der Messröhre befindlichen Wasser gleichen Stand zeigt. Die eingetretene Volumenabnahme giebt den Kohlensäuregehalt unmittelbar in Procenten an. In ganz gleicher Weise absorbirt man der Reihe nach in Gefäss C'' den Sauerstoff, in Gefäss C''' das Kohlenoxyd und findet schliesslich als nichtabsorbirbaren Rest den vorhandenen Stickstoff. Wird die Sauerstoffabsorption durch feuchten Phosphor bewirkt, so kann das erwähnte Herüber- und Hinüberfüllen des Gases als zwecklos unterlassen werden. An den während der Absorption entstehenden, dem Gase längere Zeit anhaftenden Rauch von phosphoriger Säure braucht man sich nicht zu kehren. Die Aufnahme des Sauerstoffs durch den Phosphor erfolgt nur dann befriedigend schnell, wenn die Temperatur des Apparates und seiner Füllung ohngefähr 20° und mindestens 15° beträgt. Die Kohlenoxydbestimmung wird, entgegen der Behauptung Baumann's, durch die Anwendung von Phosphor nicht im Mindesten beeinflusst, wohl aber vermag die Gegenwart gewisser, meist untergeordnet auftretender Gasbestandtheile, insbesondere diejenigen von schweren Kohlenwasserstoffen, die absorbirende Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff zu beeinträchtigen, ja gänzlich aufzuheben.

Anwendung:

Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in künstlich hergestellten Gasmischungen oder in Hohofen-, Flammofen- und sonstigen Rauchgasen.

Als Absorptionsflüssigkeiten verwendet man

für Kohlensäure Kalilauge von ca. 25° B.
für Sauerstoff ebensolche Kalilauge, der man pro Gefäss-

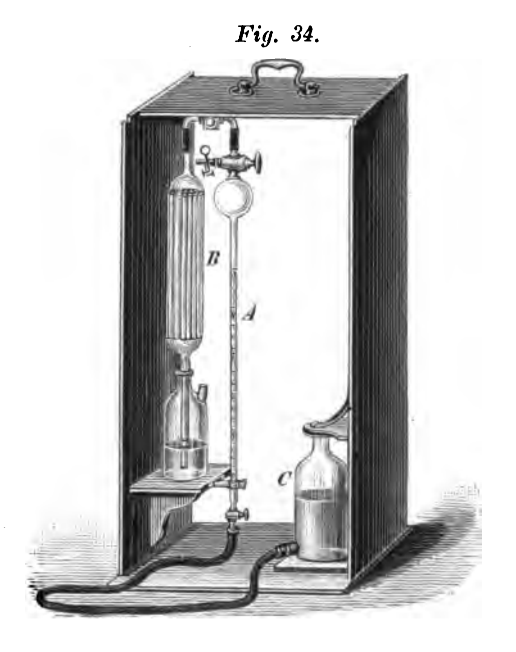
füllung 15 bis 25 g. Pyrogallussäure zugesetzt hatte, oder statt dessen Phosphor und Wasser,

für Kohlenoxyd eine gesättigte Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure von ca. 1,10 specif. Gew.

b. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in relativ kohlensäurearmen Gasgemengen.

Zur volumetrischen Bestimmung relativ kleiner Kohlensäuregehalte, wie sie in Grubenwettern u. a. m. auftreten und welche, obwohl nur zu wenigen Procenten ansteigend, den Athmungsprocess doch bedenklich zu beeinträchtigen vermögen, kann man sich des in Fig. 34 abgebildeten, einfachen Apparates bedienen, welcher auf gleichem Princip wie der Orsat'sche beruht.

Fig. 34.



Die Messröhre *A* ist oben durch einen Dreiwegehahn, unten durch einen einfachen Hahn geschlossen und fasst vom Nullpunkte ab 100 cbcm. Ihre Kugel nimmt die Hauptmenge des Gases auf, der cylindrische Theil ist in $^1/_{10}$ cbcm getheilt, dabei aber so eng, dass sein Fassungsraum nur 5 cbcm beträgt. Das untere Ende der Messröhre steht durch einen engen Gummischlauch mit der Niveauflasche *C* in Verbindung, welche reines Wasser enthält; von dem oberen Ende führt ein gläsernes Capillarrohr nach dem Absorptionsgefäss *B*, welches bis zur Marke mit Kalilauge gefüllt ist. Die Füllung der Messröhre mit dem zu untersuchenden Gase erfolgt durch den Quetschhahnansatz des oberen Dreiwegehahnes, im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates genau diejenige des Orsat'schen. Die Anbringung eines Hahnes im unteren Theile der Röhre ist nöthig, weil es

sich im vorliegenden Falle um eine besonders scharfe Einstellung der Sperrflüssigkeit handelt, welche ohne denselben nur schwierig möglich ist. Sobald die in den communicirenden Gefässen *A* und *C* enthaltenen Flüssigkeiten in gleiches Niveau gebracht worden sind, schliesst man den Hahn ab und nimmt dann erst die Ablesung vor.

Anwendung:

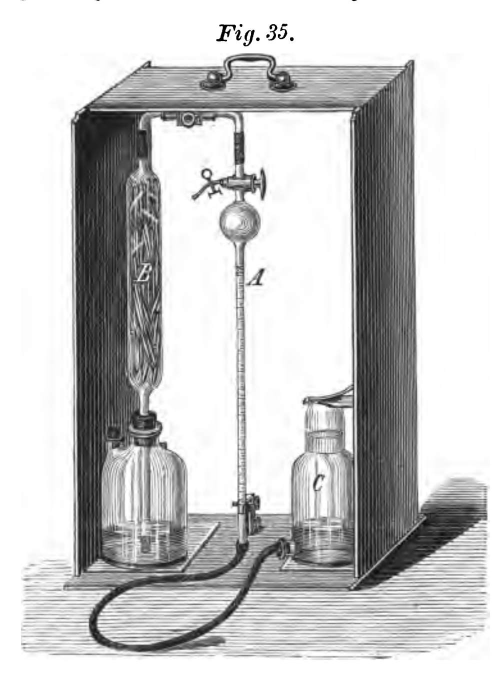
Bestimmung der Kohlensäure in künstlich dargestellten Gemischen von Luft und Kohlensäuregas, in den Wettern der Stein- und Braunkohlengruben, in Brunnen-, Keller-, Grund-, Gräber-, Athmungsluft, in kohlensäurearmen Verbrennungsgasen u. s. w.

c. O. Lindemann's Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs.

(Vom Verfasser abgeändert.)

In ähnlicher Weise lässt sich der Sauerstoffgehalt vieler Gasgemenge unter Anwendung von feuchtem Phosphor als Absorptionsmittel bestimmen. Die Bestimmung wird nicht beeinträchtigt durch das Vorhandensein anderer Gase, sofern diese nicht vom Wasser aufgenommen werden oder einen störenden Einfluss auf den Verlauf der Reaction auszuüben vermögen (vergl. S. 56). Insbesondere ist es die Kohlensäure, welche sich dabei nahezu indifferent verhält, was in vielen Fällen willkommen sein kann.

Fig. 35.



Der hierbei verwendete Apparat ist in Fig. 35 abgebildet. Die Messröhre *A* trägt oben einen

Dreiwegehahn, besitzt unten aber keinen Hahnverschluss; ihr Inhalt beträgt von der Nullmarke ab 100 ^{cbcm}, doch erstreckt sich die bis zu $^1/_{10}$ ^{cbcm} gehende Theilung nur auf den cylindrischen Rohrtheil und umfasst im Ganzen 25 ^{cbcm}. Die Niveauflasche *C* enthält Wasser, das Absorptionsgefäss *B* ist mit dünnen Phosphorstangen, im Uebrigen aber bis in die Capillare ebenfalls mit Wasser gefüllt. Die Einführung des zu untersuchenden Gases in die Messröhre erfolgt durch den Quetschhahnansatz des Dreiwegehahnes; im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates derjenigen des Orsat'schen völlig gleich.

Anwendung:

a. Bestimmung des Sauerstoffs in atmosphärischer Luft (kohlensäurefreier oder kohlensäurehaltiger), in Grund-, Gräber-, Athmungsluft, Luft aus den Weldon'schen Oxydirern, in Bessemer-, Bleikammergasen u. a. m.

b. Ermittelung des Sauerstoff-, Stickstoff-Verhältnisses in nichtabsorbirbaren Gasresten, wie solche bei der Behandlung von Gasgemengen, z. B. von Röstgasen, Gasen von der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids oder des Chlors nach Deacon's Verfahren, mit alkalischen Flüssigkeiten übrig bleiben.

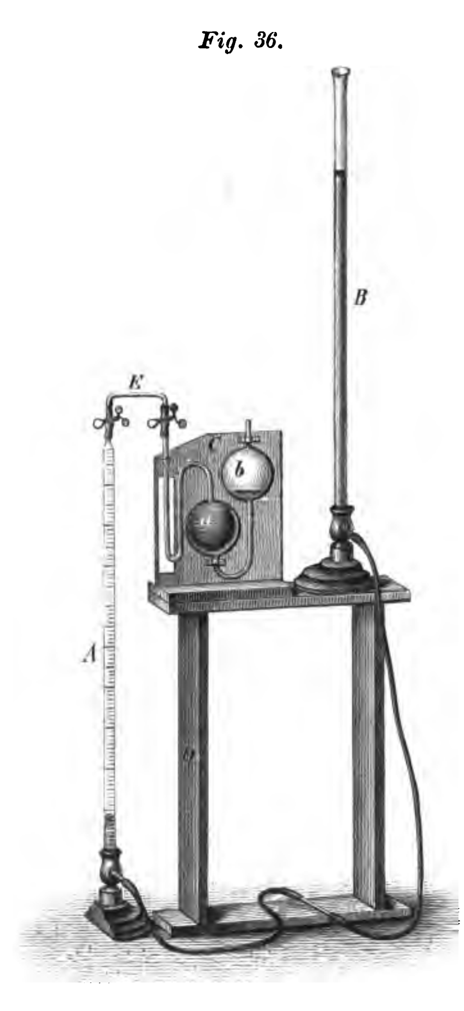
d. W. Hempel's Gasbürette.

Anordnung. Die Messröhre *A* (Fig. 36) besitzt durchweg gleiche Weite und fasst von ihrer im unteren Theile befindlichen Nullmarke bis in das obere capillare und mit Quetschhahn- oder Glasstabverschluss versehene Ende 100 ^{cbcm}. Sie ist ihrer ganzen Länge nach getheilt und zwar erstreckt sich die Theilung bis auf $^1/_5$ ^{cbcm}. Die Röhre ist vertical in einen aus dünnwandigem, eisernem Hohlguss hergestellten Fuss eingekittet, derart, dass ihr verjüngtes und seitlich abgebogenes Ende durch die Wandung dieses Fusses hindurchgeführt ist. Einen gleichen Fuss besitzt die oben offene Niveauröhre *B*; ihr Rohrende ist mit demjenigen der Messröhre *A* durch einen Kautschukschlauch verbunden, in dessen Mitte man zweckmässig ein Stück Glasrohr einschaltet und welcher ein beliebiges Hoch- und Tiefstellen der Niveauröhre *B* gestattet.

Die Messröhre *A* lässt sich mit Hilfe eines eingeschalteten, engen, gläsernen Capillarrohres *E* mit der ebenfalls durch

Quetschhahn abgeschlossenen Absorptionspipette *C* verbinden, worauf es möglich wird, das zu untersuchende Gas aus der Messröhre in diese überzufüllen, um ihm einen Gasbestandtheil zu entziehen. Nach erfolgter Absorption bringt man dann das Gas in die Bürette zurück und ermittelt die eingetretene Volumenabnahme. Durch Ansetzen einer zweiten, dritten, vierten, jedesmal mit anderer Flüssigkeit gefüllten Pipette kann man einen Bestandtheil nach dem anderen aus dem Gase entfernen und sein Volumen messen. Die Pipetten kommen hierbei auf die kleine Holzbank *D* zu stehen, deren Höhe so bemessen ist, dass ihre Ausgangsenden mit dem der Bürette in eine Horizontalebene fallen.

Fig. 36.



Die durch die Abbildung veranschaulichte Pipette ist die sog. einfache Absorptionspipette. Sie besteht aus zwei auf ein Holzstativ befestigten Glaskugeln *a* und *b*, die durch ein gebogenes Rohr communiciren und an deren erste eine heberförmige Capillarröhre angesetzt ist, die einige Centimeter über die Holzfassung hinausragt und in ein Stück Kautschukschlauch endet. Für gewöhnlich wird dieses mit einem kleinen Glasstabe, beim Gebrauche der Pipette durch einen Quetschhahn verschlossen. Die Schlauchansätze müssen bei Pipette wie Bürette aus bestem, starkwandigem Kautschuk bestehen und durch eine Drahtligatur befestigt werden; anderenfalls können leicht Undichtheiten und andere Störungen eintreten.

Die Pipettenkugel *a* ist vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Capillarrohres hinein mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt, während die Kugel *b* nahezu leer bleibt. Die Füllung lässt sich durch einfaches Eingiessen der Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *b* und Absaugung der in *a* befindlichen Luft durch das Capillarrohr bewirken. Während der Aufbewahrung verschliesst man die Rohrmündung der Kugel *b* mit einem Korke, wie man denn auch nicht versäumen soll, auf die Holzfassung der Pipette eine Etikette zu befestigen, deren Aufschrift den Inhalt jener bezeichnet.

Die tubulirte einfache Absorptionspipette (Fig. 37) besitzt genau dieselbe Einrichtung, nur ist dem Theile *a* die Gestalt eines Cylinders mit nach unten gerichteter Tubulatur gegeben worden. Durch letztere lässt sich die Füllung der Pipette mit festen Reagentien, z. B. Phosphor und Wasser, bewerkstelligen, worauf der Tubulus durch einen weichen Kautschukpfropfen geschlossen und die Pipette aufrecht gestellt wird.

Fig. 37.



Sehr sinnreich hat Hempel derartige Pipetten auch zur Entwickelung und Aufbewahrung von Gasen verwendet. So erhält man z. B. eine Wasserstoffpipette, wenn man in eine Durchbohrung des Verschlusspfropfens einen nach oben verjüngten Glasstab einsetzt und auf diesen einen mit Längsdurchbohrung versehenen Cylinder aus reinem Zink aufsetzt, im Uebrigen aber die Pipettenkugel *b* nahezu mit verdünnter Schwefelsäure füllt. Sowie man den Verschluss des Capillarrohres öffnet, tritt die Säure zum Zink und es beginnt eine regelmässige Wasserstoffentwickelung, die man anfänglich bis zur Verdrängung aller Luft andauern lässt; sowie man dagegen den Verschluss wieder herstellt, wird die Säure durch das sich entwickelnde Gas in die Kugel *b* zurückgedrängt und die Wasserstoffentwickelung hört auf, während das Gefäss *a* mit einem Vorrathe von Gas gefüllt bleibt. In gleicher Weise würde man mit Kalkstein und Salzsäure Kohlensäure, mit Kupfer und Salpetersäure Stickoxyd entwickeln können.

Die zusammengesetzte Absorptionspipette Fig. 38 findet in solchen Fällen Anwendung, wo es sich um die Aufbewahrung von Absorptionsflüssigkeiten handelt, welche, wie alkalische Pyrogallussäure und salzsaures Kupferchlorür, sich in Berührung mit der atmosphärischen Luft verändern, oder welche, wie Bromwasser, geneigt sind, belästigende Dämpfe auszuhauchen. Bei ihr ist das die eigentliche Absorptionsvorrichtung bildende Kugelpaar *a* und *b* mit einem zweiten Kugelpaare *c* und *d* verbunden, mit Hilfe dessen man durch Eingiessen von etwas Wasser einen hydraulischen Abschluss herstellt. Die Füllung derartiger Pipetten muss durch das an die Kugel *a* angeschmolzene Capillarrohr erfolgen und sie geschieht auf die Weise, dass man auf dessen Kautschuk-

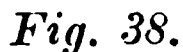
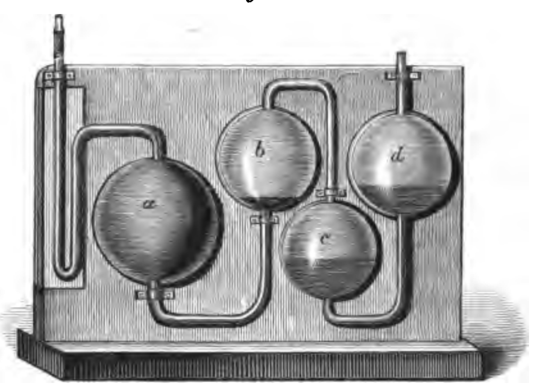


Fig. 38.



ende ein mindestens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingiesst. Will man die Füllung durch einen kurzen Trichter bewerkstelligen, so ist auch das möglich, nur muss man dann an das Ausgangsende der Kugel *d* einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn anstecken und durch zeitweiliges Saugen an demselben die im Apparate befindliche Luft verdünnen.

Um die mit der Hempel'schen Bürette vorgenommenen Messungen zu möglichst genauen zu machen und namentlich äussere Temperatureinflüsse von ihrem Gasinhalte fernzuhalten, hat der Verfasser die Messröhre mit einem weiteren Glasrohr umgeben, so dass man den Zwischenraum mit Wasser füllen kann. Die Hempel'sche Bürette mit Wassermantel ist in Fig. 39 abgebildet und es ist nur noch hinzuzufügen, dass das mit Kautschukpfropfen dicht eingesetzte Mantelrohr oben und

unten mit kleinen Tubulaturen versehen ist, die zur Füllung und Entleerung oder auch zum unausgesetzten Durchfluss von gleichmässig temperirtem Wasser dienen und die für gewöhnlich durch kleine Pfropfen verschlossen werden.

Für die Untersuchung von Gasgemengen, welche nicht über Wasser abgesperrt werden können, weil einzelne ihrer Bestand-

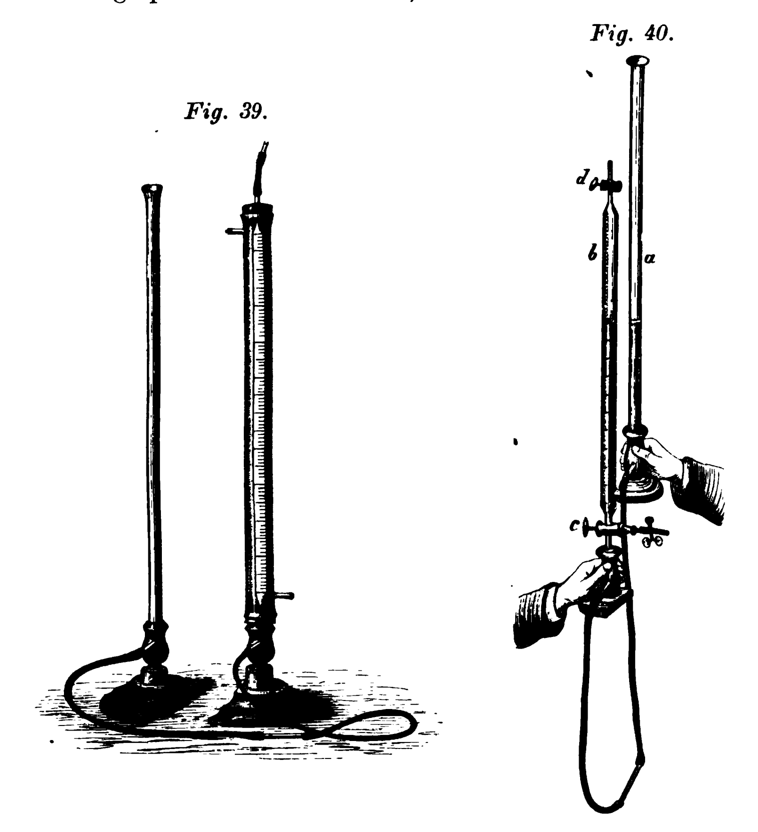


Fig. 39. *Fig. 40.*

theile leicht und reichlich davon aufgenommen werden, bringt Hempel die sog. abgeänderte Winkler'sche Gasbürette (vergl. S. 42) in Anwendung. Dieselbe ist unten durch einen Dreiwegehahn *c* (Fig. 40), oben durch den einfachen Glashahn *d* oder auch durch einen Quetschhahn abgesperrt und der Raum zwischen beiden in genau 100 Theile (annähernd Cubikcentimeter), diese aber wieder in Fünftel getheilt. Vor der Einfüllung der Gasprobe muss die Messröhre vollkommen ausgetrocknet werden, nach Befinden dadurch, dass man sie erst mit Alkohol, dann mit Aether ausspült und nun einen raschen Luft-

strom hindurchführt. Die Füllung erfolgt mittelst Durchleitens des Gases bis zur Verdrängung aller Luft, wobei man den Quetschhahnansatz des Hahnes *c* mit der Gasquelle, den Hahn *d* mit dem Aspirator in Verbindung setzt oder auch umgekehrt verfährt. Im Uebrigen sind Anordnung und Handhabung dieselben wie bei der Hempel'schen Bürette.

Handhabung. (S. Abbild. Fig. 36). Man entfernt die Verbindungscapillare *E*, hebt die vorher mit Wasser gefüllte Niveauröhre *B* mit der rechten Hand empor und öffnet mit der linken den Quetschhahn der Messröhre *A*, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt. Hierauf verbindet man den Schlauch des Quetschhahns mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Niveauröhre auf den Boden des Zimmers und öffnet jenen aufs Neue, wobei unter Rücktritt des Wassers in die Niveauröhre das Ansaugen der Gasprobe stattfindet. Man lässt etwas mehr als 100 ^{cbcm} Gas eintreten, comprimirt dieses dann durch Heben der Niveauröhre, bis der Wasserstand in der Messröhre die Nullmarke überschritten hat, klemmt den Verbindungsschlauch dicht an der Ansatzstelle mit den Fingern ab, stellt die Niveauröhre wieder tief und lässt durch vorsichtiges Lüften des Schlauchs soviel Wasser zurücktreten, dass die Nullmarke eben erreicht wird. Dann öffnet man bei noch immer abgeschlossenem Verbindungsschlauch einen Augenblick den Quetschhahn der Messröhre, damit das in dieser eingeschlossene Gas durch Entweichen des Ueberschusses sich unter atmosphärischen Druck stelle. Auf diese Weise gelingt es, wie man sich durch Gleichstellung der Flüssigkeitsniveaus in beiden Röhren überzeugen kann, gerade 100 ^{cbcm} Gas zur Abmessung zu bringen. Bei genauen Messungen muss man dem Wasser die zum Zusammenfliessen erforderliche Zeit lassen (S. 30) und dann erscheint es zweckmässiger, nicht rund 100 ^{cbcm}, sondern ein etwas geringeres, beliebiges Gasvolumen anzuwenden.

Nach Abmessung des Gases schreitet man zur Absorption seiner absorbirbaren Bestandtheile. Die Messröhre *A* wird durch Einschaltung des Capillarrohres *E* mit der Pipette *C* verbunden, der Quetschhahn der ersteren behufs dauernder Oeffnung höher oder tiefer auf das Glasrohr aufgesetzt, sodann die Niveauröhre mit der Rechten hochgehalten und gleichzeitig mit der Linken auch der Quetschhahn der Pipette geöffnet. Das Gas tritt nun aus der Messröhre in die Pipettenkugel *a* über, deren Flüssigkeitsinhalt in die Kugel *b* verdrängend. Wenn die Ueberführung

vollendet ist, schliesst man beide Quetschhähne und nimmt die Pipette ab. Durch gelindes Schwenken derselben oder durch sanftes (nicht heftiges) Durchschütteln ihres Inhaltes vollzieht sich die Absorption des zu bestimmenden Gasbestandtheils, und in der Regel ist dieselbe in zwei Minuten, oft aber, wie z. B. bei Kohlensäure, auch schon viel früher beendet. Jetzt wird die Pipette wieder mit dem Capillarrohr *E* verbunden, die Niveauröhre auf den Boden gestellt und das Gas durch vorsichtiges Oeffnen beider Quetschhähne in die Messröhre zurückgefüllt, wobei man darauf zu achten hat, dass die Absorptionsflüssigkeit zuletzt bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettencapillare, nicht aber bis in die Verbindungscapillare oder gar bis in die Messröhre übertritt. Bei manchen, zum Schäumen geneigten Flüssigkeiten, wie z. B. bei der alkalischen Lösung der Pyrogallussäure, ist dies nicht immer ganz zu vermeiden; sollten dadurch die Schlauchverbindungen so schlüpfrig werden, dass das Capillarrohr nicht mehr festsitzen will, sondern abrutscht, so spült man bei geschlossenen Quetschhähnen beide mit Wasser ab und befeuchtet die Enden des letzteren mit etwas verdünnter Salzsäure oder Essigsäure.

Sobald das Sperrwasser in der Messröhre zusammengelaufen ist, nimmt man die Verbindungscapillare ab, hebt die Niveauröhre behutsam so hoch, dass beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen (wie in Fig. 40, S. 63) und nimmt die Ablesung vor. In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten u. s. w. Gasbestandtheil zur Absorption und Bestimmung bringen.

Anwendung:

a. Bestimmung der Kohlensäure in einem Gemenge von Luft und Kohlensäuregas oder in Rauch-, Hohofen-, Kalkofen-, Generatorgasen etc. unter Anwendung einer mit concentrirter Kalilauge gefüllten einfachen Absorptionspipette.

b. Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft unter Anwendung

einer mit conc. alkalischer Pyrogallussäurelösung gefüllten zusammengesetzten Absorptionspipette,

oder

einer mit Ammoniak und Röllchen aus Kupferdrahtgewebe gefüllten tubulirten Absorptionspipette,

oder (auch bei Gegenwart von Kohlensäure)

einer mit dünnen Phosphorstangen und Wasser gefüllten tubulirten Absorptionspipette.

c. Bestimmung von Ammoniak, salpetriger Säure, Stickoxyd, Stickoxydul, Chlor, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure unter Anwendung einer abgeänderten Winkler'schen Bürette und einfacher Absorptionspipetten, welche gefüllt sind bei Bestimmung von

Ammoniak	mit	verdünnter Schwefelsäure,
salpetriger Säure	»	conc. Schwefelsäure oder mit durch Schwefelsäure angesäuertem übermangansaurem Kalium,
Stickoxyd	»	conc. Eisenvitriollösung oder mit durch Schwefelsäure angesäuertem übermangansaurem Kalium,
Stickoxydul	»	Alkohol,
Chlor	»	Kalilauge,
Chlorwasserstoff	»	»
Schwefelwasserstoff	»	»
schwefliger Säure	»	» oder Jodlösung.

d. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander in Rauchgasen, Kalkofengasen u. s. w. durch aufeinanderfolgende Absorption, beziehentlich directe Messung

1) der Kohlensäure durch Kalilauge,
2) des Sauerstoffs » alkalische Pyrogallussäure, Kupfer und Ammoniak, oder Phosphor und Wasser,
3) des Stickstoffs als Rest.

e. Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff nebeneinander in Rauch-, Hohofen-, Generatorgasen u. s. w. durch aufeinanderfolgende Absorption, beziehentlich directe Messung

1) der Kohlensäure durch Kalilauge,
2) des Sauerstoffs » alkalische Pyrogallussäure, Kupfer und Ammoniak, oder Phosphor und Wasser,
3) des Kohlenoxyds » salzsaures Kupferchlorür,
4) des Stickstoffs als Rest.

f. Bestimmung von Kohlensäure, Aethylen (Propylen, Butylen), Benzol, Sauerstoff und Kohlenoxyd nebeneinander im Leuchtgase, Generatorgase u. s. w. durch aufeinanderfolgende Absorption von

1) Kohlensäure durch Kalilauge,
2) Aethylen (Propylen, Butylen) » Bromwasser unter darauffolgender Entfernung des Bromdampfes in der Kalipipette,
3) Benzol » rauchende Salpetersäure unter darauffolgender Entfernung des Untersalpetersäuredampfes in der Kalipipette,
4) Sauerstoff » alkalische Pyrogallussäure, oder Kupfer und Ammoniak oder Phosphor und Wasser,
5) Kohlenoxyd » salzsaures Kupferchlorür,
6) Wasserstoff, Methan, Stickstoff } nichtabsorbirbarer Rest.

2. Titrimetrische Bestimmung.

A. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des Gesammtgasvolumens.

W. Hesse's Apparat.

Anordnung. Eine conische, starkwandige Absorptionsflasche aus weissem Glas (Fig. 41) von 500 bis 600 cbcm, nach Erforderniss wohl auch geringerem oder grösserem Inhalte, wird im Halse mit einer Marke versehen, ihr sich bis zu dieser erstreckender Fassungsraum ein- für allemal genau ausgemessen und durch Einätzung auf der äusseren Wandung verzeichnet. Bis zu gedachter Marke lässt sich ein doppelt durchbohrter Kautschukpfropfen dichtschliessend einschieben, dessen Durchbohrungen ebensowohl zur Aufnahme von Glasstabverschlüssen, wie von Zu- und Ableitungsröhren, Pipetten- und Bürettenspitzen dienen.

Die erforderlichen Titerflüssigkeiten können, sofern man nicht im Laboratorium arbeitet, wo ihre Abmessung am besten mit

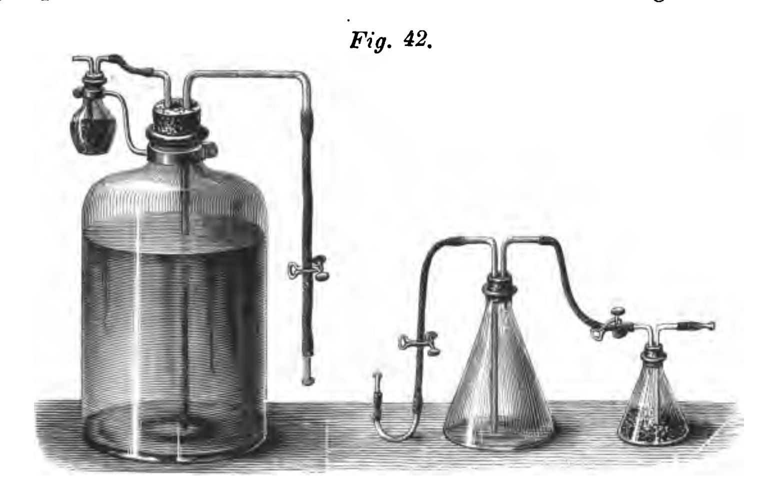
Hilfe stationärer, mit Schwimmer versehener Zu- und Abflussbüretten (S. 41) erfolgt, dem Apparat in besonderen, transportablen Aufbewahrungsgefässen (Fig. 42) beigegeben werden, die nach Erforderniss mit Schutzvorlage zu versehen sind und deren kleineres sich leicht durch das Heberrohr des grösseren füllen lässt.

Fig. 41.



Handhabung. Um die Gasprobe zu nehmen, füllt man die conische Absorptionsflasche mit Wasser und entleert dieses innerhalb des mit dem zu untersuchenden Gase erfüllten Raumes, worauf man den bereits mit Glasstabverschlüssen versehenen Kautschukpfropfen aufsetzt und ihn bis zur Marke einschiebt. Soll die Anwendung von Wasser vermieden werden, so setzt man, wie in Fig. 43, welche die Entnahme einer Luftprobe aus dem Erdboden veranschaulicht, den mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kautschukpfropfen auf die leere, trockene Flasche auf und saugt das Gas

Fig. 42.

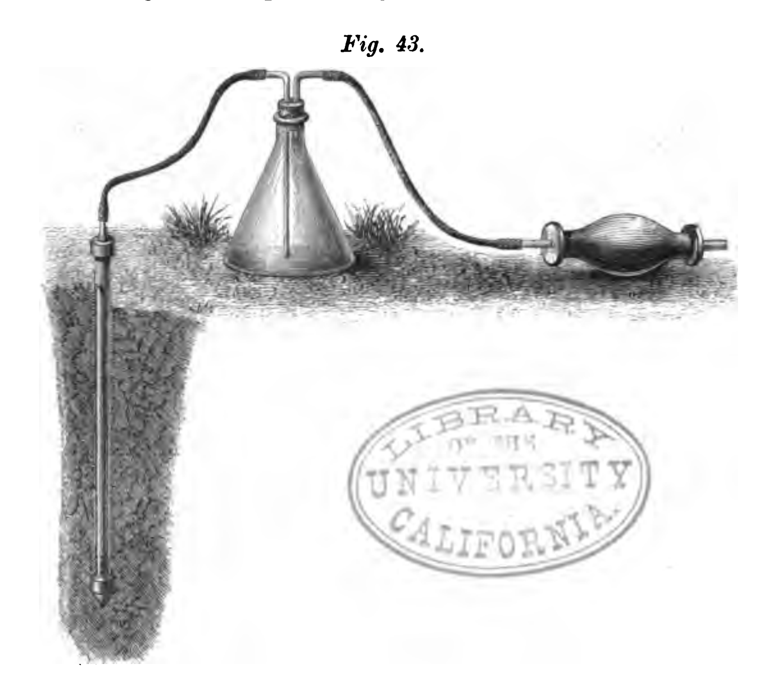


mit Hilfe einer Kautschukpumpe an. Ist die Füllung beendet, so schiebt man das Ende des Zuleitungsrohres bis zum Pfropfen

empor, ersetzt es rasch durch einen Glasstabverschluss und wechselt hierauf einen solchen auch gegen das mit der Pumpe verbundene kürzere Schenkelrohr ein.

Es folgt nun die Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils mit Hilfe einer in gemessenem Ueberschuss anzuwendenden Titerflüssigkeit, welche man aus einer Bürette oder Vollpipette derart einfliessen lässt, dass man die Ausflussspitze der letzteren nach Entfernung des Glasstabverschlusses in die eine Durchbohrung des Propfens eingeführt, wobei man den zweiten

Fig. 43.



Glasstabverschluss nach Erforderniss lüftet. Sodann nimmt man die Pipette wieder ab und setzt an ihrer Stelle behende den früheren Glasstabverschluss ein. Während der beschriebenen Operation entweicht ein dem Volumen der eingeführten Titerflüssigkeit gleiches Volumen Gas, welches von der ursprünglich angewendeten Gasmenge, also vom Inhalte des Absorptionsgefässes, in Abzug zu bringen ist.

Man lässt nun Gas und Flüssigkeit unter häufigem sanften Umschwenken der Flasche solange in Berührung, bis man der Vollendung der Absorption sicher sein kann, controlirt inmittelst den Titer und misst nach Abnahme des Stopfens den verbliebenen

Ueberschuss des Absorptionsmittels mit einer zweiten, womöglich gleichwerthigen Titerflüssigkeit zurück. Bei Anwendung von Normallösungen entspricht die gefundene Differenz dem Volumen des absorbirten Gasbestandtheils in Cubikcentimetern und aus ihm, sowie aus dem Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases, ergiebt sich nach vorgenommener Correction (S. 25) der procentale Gehalt mit Hilfe einer einfachen Rechnung.

Die Methode eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Gehalte und giebt sehr befriedigende Resultate.

Anwendung:

1) Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-, Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft u. s. w. unter Anwendung von titrirtem Barytwasser zur Absorption, Normal-Oxalsäure zum Rücktitriren und Phenolphtaleïn [1]) als Indicator. Das Barytwasser lässt sich seiner Veränderlichkeit halber nicht gut dauernd auf normal einstellen und wird deshalb empirisch, aber doch annähernd normal, verwendet. Die Oxalsäure, welche keinen oder doch nur einen höchst langsamen Angriff auf das gebildete kohlensaure Barium ausübt, lässt sich nicht durch eine andere Säure ersetzen. Das Phenolphtaleïn wird in dünner alkoholischer Lösung, in möglichst geringer, nur wenige Tropfen betragender und zu deutlicher Rothfärbung eben ausreichender Menge zugegeben.

Beispiel:

Barometerstand (B) 726 ^{mm},		
Thermometerstand (t) 21°,		
Titer der Oxalsäure normal;	1 ^{cbcm}	= 1 ^{cbcm} Kohlensäure,
Titer des Barytwassers empirisch;	1 »	= 0,88 ^{cbcm} Normal-Oxalsäure,
		= 0,88 » Kohlensäure,
Inhalt der Absorptionsflasche	618 »	
Angewendetes Barytwasser	10 »	
demnach:		
Zur Untersuchung verwendete Luft	608 »	

[1]) Das Phenolphtaleïn, auf dessen Anwendung als Indicator bei Kohlensäurebestimmungen neuerdings durch M. Ballo und durch R. Blochmann (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1884, 344) hingewiesen wurde, ist von W. Hesse schon vor mehreren Jahren für den gleichen Zweck empfohlen worden (vergl. Eulenberg's Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medicin u. öffentl. Sanitätswesen N. F. XXXIV. 2).

10 cbcm Barytwasser erfordern	8,8 cbcm	Oxalsäure	à	1 cbcm	Kohlensäure,
Beim Rücktitriren verbraucht	6,0 »	»	»	»	»
Differenz	2,8 »	»	»	»	»

Somit gefunden in:

608,0 cbcm Luft von 726 mm *B*, 21° *t*, feucht,
2,8 » Kohlensäure » 760 » » 0° » trocken;

das ist corrigirt:

525,5 cbcm Luft von 760 mm *B*, 0° *t*, trocken,
2,8 » Kohlensäure » » » » » » »

Gefundener Gehalt 0,53 Vol. Proc. Kohlensäure.

Bei der Bestimmung sehr kleiner Gehalte, z. B. bei der Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der normalen Luft, empfiehlt es sich, mit Zehntel-Normallösungen zu arbeiten. Vielfach wird es vorgezogen, den gefundenen Kohlensäuregehalt, statt in Procenten, in Zehntausendtheilen auszudrücken. Der Gehalt der im vorstehenden Beispiele erwähnten Luft würde demnach 53 Zehntausendtheile betragen haben. Ueblich und gewiss nicht unzweckmässig ist es endlich, die Angabe auf den Liter zu beziehen, den Gehalt also in Tausendtheilen — hier 5,3 cbcm im Liter — auszudrücken.

2) Bestimmung von Chlorwasserstoff in den Gasen der Sulfatöfen, der Salzsäurecondensatoren, der Röstöfen für chlorirende Röstung u. a. m. unter Anwendung einer normalen Silberlösung zur Absorption und einer Normallösung von sulfocyansaurem Ammonium zum Rücktitriren, sowie einer Eisenalaunlösung als Indicator. Das Verfahren lässt sich auch dahin abändern, dass man die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Einfliessenlassen eines bekannten Volumens Kalilauge bewerkstelligt und diese sodann nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, wie angegeben, nach Volhard's Methode titrirt. (Rechnung s. S. 70.)

In gleicher Weise lässt sich Cyanwasserstoff bestimmen.

3) Bestimmung des Chlors in den Gasen der Chlorentwickeler, der Deacon'schen Zersetzer u. s. w. Man bewirkt die Absorption durch eine normale Auflösung von arseniger Säure in saurem kohlensauren Natrium und misst den angewendeten Ueberschuss mit Normal-Jodlösung zurück. Als Indicator dient klare Stärkelösung. (Rechnung s. S. 70.)

Zur Bestimmung von Chlor neben Chlorwasserstoff verwendet man ein zweites Gasvolumen, bringt beide Gase durch

eine Auflösung von arseniger Säure in saurem kohlensauren Natrium zur Absorption, säuert mit Salpetersäure an und titrirt die Gesammtmenge des Chlorwasserstoffs, d. i. die ursprünglich vorhanden gewesene plus der aus dem Chlor hervorgegangenen, mit Silberlösung und sulfocyansaurem Ammonium, wie bei 2. Bei der Rechnung hat man zu berücksichtigen, dass je 1 Vol. Chlor 2 Vol. Chlorwasserstoff liefert. Es ist also, um das Volumen des ursprünglich vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffs zu finden, vom gesammten Chlorwasserstoff-Volumen das doppelte Volumen des gefundenen freien Chlors in Abzug zu bringen.

4) Bestimmung der schwefligen Säure in Röst- und Rauchgasen, in den Gasen der Ultramarin-, Glasfabriken u. a. m. Man bewirkt die Absorption durch eine Auflösung von saurem kohlensauren Natrium von beliebiger, aber nicht unnütz grosser Concentration, setzt etwas klare Stärkelösung zu und titrirt mit Normal-Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Farbe. (Rechnung s. S. 70.)

B. Titrimetrische Bestimmung des absorbirbaren Gasbestandtheils unter gleichzeitiger Messung des nichtabsorbirbaren Gasrestes.

a. F. Reich's Apparat.

Anordnung. Als Absorptionsgefäss dient die dreihalsige Flasche *A* (Fig. 44), welche durch den mit Kautschuk-Vollpfropfen versehenen mittleren Tubulus bis etwa zur Hälfte mit Absorptionsflüssigkeit gefüllt wird. Durch die eine seitliche Tubulatur führt ein zur umgebogenen Spitze ausgezogenes, mit Quetschhahn *q* versehenes Gaszuführungsrohr, durch die andere ein Gasableitungsrohr, welches letztere in dichter Schlauchverbindung mit dem mit Wasser gefüllten Blechaspirator *B* steht. Unter die mit dem Hahn *h* versehene, lange Ausflussspitze des Aspirators stellt man einen mit Cubikcentimetertheilung versehenen Glascylinder, *C*, welcher das ausfliessende Wasser aufzufangen und bis zum Betrage von 0,5 l zu messen gestattet.

Handhabung. Man füllt das Absorptionsgefäss *A* reichlich zur Hälfte, den Aspirator *B* fast ganz mit Wasser, setzt sämmtliche Verschlusspfropfen fest ein, schliesst den Quetschhahn *q* und prüft nun vor Allem den Apparat auf Dichtheit. Es geschieht dies einfach durch Oeffnen des Hahnes *h*; geht

hierbei der anfängliche Wasserausfluss bald in ein immer langsamer werdendes Tröpfeln über, um zuletzt ganz aufzuhören, so ist dichter Schluss des Apparates vorhanden.

Fig. 44.



Behufs Vornahme einer Gasuntersuchung pipettirt man in das Absorptionsgefäss *A* ein angemessenes Volumen Titerflüssigkeit, fügt erforderlichenfalls einen Indicator zu und setzt sodann den mittlen Verschlusspfropfen wieder dicht ein. Hierauf füllt man unter Anwendung einer kleinen Kautschukpumpe das Saugrohr bis zum Quetschhahn *q* mit dem zu untersuchenden Gase und lässt durch den Hahn *h* vorerst solange Wasser abfliessen, bis die im Gaszuleitungsrohre stehende Flüssigkeit eben bis zu dessen Spitze herabgedrückt wird, auch wohl eine erste, einzige Gasblase zum Austritt gelangt. Letztgedachte Operation hat den Zweck, die im Gefässe *A* befindliche Luft auf den bei der Beobachtung herrschenden Verdünnungsgrad zu bringen. Das abgeflossene Wasser wird weggegossen, der leere Messcylinder *C* aber wieder unter den Aspirator gestellt.

Die Messung selbst erfolgt auf die Weise, dass man den Quetschhahn *q* vollständig und sodann den Hahn *h* am Aspirator eben bis zum Ansaugen des Gases öffnet, welches letztere man unter zeitweiligem Umschwenken von *A* in langsamem Strome und solange durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchführt, bis der Indicator den Vollzug der Reaction kundgiebt. Im nämlichen Momente schliesst man beide Hähne und beendigt damit den Versuch. Natürlich kann sich an denselben nach Zugabe eines frischen Quantums Absorptionsflüssigkeit unmittelbar ein zweiter anschliessen und nur zeitweilig macht sich die Entleerung, Reinigung und Neufüllung des Gefässes *A* nöthig.

Das in den Cylinder *C* ausgeflossene Wasserquantum wird gemessen. Sein Volumen entspricht demjenigen des nichtabsorbirbaren Gasrestes, während das Volumen des absorbirten Gas-

bestandtheils sich aus Menge und Wirkungswerth der angewendeten Titerflüssigkeit ergiebt. Die Rechnung ist nun einfach folgende:

Angenommen, es betrage das Volumen der angewendeten normalen Titerflüssigkeit n^{cbcm}, dasjenige des ausgeflossenen Wassers m^{cbcm}, so würden, abgesehen von allen Correctionen, entsprechen:

n dem Volumen des absorbirten Gasbestandtheils,
m dem Volumen des nichtabsorbirbaren Gastheils,
$n + m$ dem Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases.

Der Gehalt des untersuchten Gases an dem auf dem Wege der Titrirung ermittelten absorbirbaren Gasbestandtheils würde dann $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol. Proc. betragen.

Bei genauen Bestimmungen hat man aber zu berücksichtigen, dass

n ein corrigirtes Gasvolumen,
m ein nichtcorrigirtes Gasvolumen

bedeutet. Man wird also, um ein richtiges Resultat zu erlangen, m mit Hilfe der S. 25 gegebenen Reductionsformel, oder der im Anhange enthaltenen Tabelle, oder endlich unter Benutzung des S. 26 beschriebenen Vergleichungs-Apparates noch zu corrigiren haben, bevor man die Rechnung ausführt.

Anwendung:

1) Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen. Man versetzt das im Absorptionsgefässe enthaltene Wasser mit wenig klarer Stärkelösung, giebt mit Hilfe einer Pipette ein entsprechendes Volumen normaler Jodlösung zu und saugt das zu untersuchende Gas solange durch die Flüssigkeit, bis die Entfärbung sich bis auf einen schwachen Rest von Blau vollzogen hat. Die Herbeiführung vollkommener Entfärbung empfiehlt sich um deshalb nicht, weil sie leicht eine Ueberstürzung des Versuches in sich schliesst; jedenfalls muss man, wenn sie eingetreten sein sollte, die Flüssigkeit durch Zugabe eines oder mehrerer Tropfen Jodlösung wieder schwach blau färben, bevor man eine zweite Bestimmung vornimmt. Unter Umständen, insbesondere bei der Untersuchung armer Gase, kann es sich empfehlen, der

im Absorptionsgefässe enthaltenen Flüssigkeit etwas saures kohlensaures Natrium zuzusetzen:

Beispiel:

Barometerstand (B) 732 ^{mm},
Thermometerstand (t) 18°,
Titer der Jodlösung normal; 1 ^{cbcm} = 1 ^{cbcm} schwefliger Säure,
Angewendete Jodlösung (n) 25 »
Ausgeflossenes Wasser (m) 295 »

Je nach Schärfe der Rechnungsweise wird sich hieraus der Gehalt des Gases an schwefliger Säure wie folgt ergeben:

a. Bei Vernachlässigung jeder Correction beträgt der Gehalt:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 25}{25 + 295} = 7{,}81 \text{ Vol. Proc.}$$

b. Bei genauer Correction hat man zu berücksichtigen, dass

$n = 25^{cbcm}$ bei 760^{mm} B, 0° t, trocken,
$m = 295$ » » 732 » » 18° » feucht,

gemessen worden ist. m muss deshalb auf den Normalzustand reducirt werden, wobei man erhält:

$m = 260{,}97^{cbcm}$ bei 760^{mm} B, 0° t, trocken.

Setzt man diese corrigirte Zahl in die Berechnungsformel ein, so ergiebt sich der (richtige) Gehalt zu

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 25}{25 + 260{,}97} = 8{,}74 \text{ Vol. Proc.}$$

c. Eine ohngefähre Correction wird erhalten, wenn man das direct abgelesene Volumen m unverändert einsetzt, dafür aber das dem Normalzustande entsprechende Volumen n auf die mittlen Druck- und Temperaturverhältnisse des Ortes umrechnet. Den im Verlaufe eines Jahres angestellten Beobachtungen zufolge entspricht z. B. 1 ^{cbcm} normal in Freiberg durchschnittlich 1,118 ^{cbcm}. Man wird also hier ein annähernd richtiges Resultat erhalten, wenn man an Stelle von n die Grösse $n \cdot 1{,}118$ in die Rechnung einsetzt:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 25 \cdot 1{,}118}{(25 \cdot 1{,}118) + 295} = 8{,}65 \text{ Vol. Proc.}$$

2) Bestimmung der salpetrigen Säure in den Gasen der Bleikammern, des Gay-Lussac-Thurmes u. a. m. Als Absorptionsmittel dient eine Auflösung von übermangansaurem Kalium, welche man, da es sich im vorliegenden Falle um die Bestimmung kleiner Beträge handelt, von zehntelnormaler Stärke anwendet. Vor dem Einbringen derselben in das Absorptionsgefäss füllt man dieses bis reichlich zur Hälfte mit verdünnter

Schwefelsäure. Das Ende der Reaction giebt sich durch die eintretende Entfärbung der Flüssigkeit zu erkennen.

Beispiel:

Barometerstand (B) 728 ^{mm},
Thermometerstand (t) 22°,
Titer des übermangansauren Kaliums $^1/_{10}$ normal; 1 ^{cbcm} = 0,1 ^{cbcm} salpetriger Säure,
Angewendetes $^1/_{10}$ übermangansaures Kalium 2,5 ^{cbcm}; n = 0,25 ^{cbcm},
Ausgeflossenes Wasser (m) 410 ^{cbcm},
d. i. corrigirt 353,61 ^{cbcm}.

Mithin gefunden:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 0{,}25}{(0{,}25 + 353{,}61)} = 0{,}0706 \text{ Vol. Proc.}$$

b. G. Lunge's Apparat.

(Vom Verfasser abgeändert.)

Anordnung. Das conische Kölbchen a (Fig. 45), dessen bis zu einer im Halse angebrachten Marke ohngefähr 125 ^{cbcm} betragender Inhalt bekannt sein muss und deshalb ein- für allemal durch Einätzung auf der äusseren Wandung verzeichnet wird, dient als Absorptionsgefäss. Dasselbe ist mit einem doppelt durchbohrten, bis zur Marke reichenden Kautschukpfropfen verschlossen, durch welchen das Saugrohr b bis auf den Boden führt, während das Ableitungsrohr dicht unter dem Stopfen endet. Das Rohr b trägt einen erweiterten Aufsatz, welcher zur Aufnahme eines sich nur nach innen öffnenden Kautschukventils dient. Dieses Ventil stellt man auf die Weise her, dass man ein kurzes Stück schwarzen, starkwandigen Gummischlauchs über einen runden, glatten Holzstab schiebt und sodann in dasselbe mit Hilfe eines scharfen Messers einen etwa 2 ^{cm} langen Längsschnitt macht. Man zieht den Schlauch hierauf wieder vom Holzstabe ab, verschliesst sein unteres Ende mit einem kurzen

Fig. 45.



Glasstabe und schiebt in die obere Oeffnung ein beiderseitig offenes Glasrohr, welches durch den einfach durchbohrten Verschlusspfropfen hindurchgeführt wird.

Das Rohr *c* steht durch einen etwa 30 cm langen Schlauch aus bestem, starkwandigem, schwarzem Kautschuk mit der Kautschukbirne *d* in Verbindung. Auch dieser Schlauch ist mit einem 2 cm langen Längsschnitte versehen, wodurch ein Ventil gebildet wird, welches sich beim Zusammendrücken der elastischen Birne nur nach aussen zu öffnen vermag, sich aber bei Aufhebung des Druckes sofort und selbstthätig wieder schliesst. Die Folge hiervon ist, dass die entleerte Birne, ihrer Elasticität Folge gebend, die zu ihrer Wiederfüllung erforderliche Luft durch das Ventil *b* entnimmt. Man kann somit durch Zusammendrücken der Kautschukbirne in der hohlen Hand deren Luftinhalt durch das Ventil *c* entleeren und bei Aufhebung des Druckes ein demselben gleiches Volumen Luft oder Gas durch das Ventil *b* an- und durch eine in *a* befindliche Absorptionsflüssigkeit hindurchsaugen.

Die Kautschukbirne *d* hat nicht allein als Druck- und Saugpumpe, sondern auch als Messapparat zu fungiren. Man wählt für den vorliegenden Zweck die mit beinernem Ansatzrohr versehenen, rothen, englischen Spritzen und zwar die mit 1 bezeichnete Grösse, welche sich an allen Verkaufsstätten für chirurgische Artikel vorfindet. Der wirkliche Inhalt dieser Spritzen beträgt etwas über 28 cbcm und hiervon lassen sich mit ziemlicher Constanz je 23 cbcm durch den Druck der hohlen Hand entleeren. Man hat somit bei einer Gasuntersuchung nur nöthig, die Spritzenfüllungen zu zählen und ihre Zahl mit 23 zu multipliciren, um das Volumen des angesaugten Gases minus dem von der Absorptionsflüssigkeit zurückgehaltenen Theiles desselben zu erfahren.

Handhabung. Man verbindet das Rohr *b* durch einen Schlauch mit der Gasentnahmestelle oder begiebt sich gleich selbst mit dem Apparate in die zu untersuchende Atmosphäre und bewirkt zunächst durch acht- bis zehnmaliges Zusammendrücken der Kautschukbirne *d* die vollkommene Füllung des Apparates mit dem fraglichen Gase. Sodann pipettirt man unter vorübergehender Lüftung des Verschlusspfropfens ein bekanntes Volumen titrirter Absorptionsflüssigkeit in das Gefäss *a*, giebt erforderlichenfalls einen Indicator zu und drückt den Pfropfen wieder fest in den Flaschenhals ein. Das Volumen der ange-

wendeten Absorptionsflüssigkeit ist von dem zu Anfange des Versuchs in dem Kölbchen *a* enthaltenen Gasvolumen in Abzug zu bringen. Jetzt schüttelt man Gas und Flüssigkeit sanft, und ohne den oberen Theil der Flaschenwandung oder gar den Pfropfen zu benetzen, durcheinander, drückt nach beendeter Absorption die Birne kurz zusammen, um ein weiteres Volumen Gas zur Ansaugung zu bringen, schüttelt wieder, saugt auf's Neue an und fährt, während man die Spritzenfüllungen zählt, hiermit solange fort, bis der Indicator die Vollendung der eingetretenen Reaction kundgiebt.

Die Berechnung des Resultates erfolgt in der beim Reich'schen Apparate angegebenen Weise, jedoch unter Hinweglassung aller Correctionen, weil die Methode überhaupt nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann. Wenn

n das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils (entsprechend dem Volumen der normalen Titerflüssigkeit),
m das Volumen des nichtabsorbirbaren Gasbestandtheils (entsprechend dem Inhalte des Absorptionsgefässes minus dem Volumen der Absorptionsflüssigkeit, plus der Zahl der Spritzenfüllungen mal 23),
$n + m$ das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases

bedeutet, so beträgt der Gehalt des Gases an dem absorbirten Gasbestandtheil $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol. Proc.

Die Methode eignet sich besonders zur raschen, wenn auch nur annähernden Bestimmung kleiner Gehalte. Der Apparat selbst zeichnet sich durch Kleinheit, Einfachheit und Billigkeit aus. Die Anwendung desselben zu sogenannten minimetrischen Bestimmungen, welche auf der Herbeiführung eines gewissen Trübungsgrades innerhalb der Absorptionsflüssigkeit beruhen, kann in Anbetracht der damit erreichten, ganz ungenügenden Genauigkeit nicht empfohlen werden.

Anwendung:

1) Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-, Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft u. s. w. unter Anwendung von titrirtem Barytwasser zur Absorption und Phenolphtaleïn als Indicator. Letzteres setzt man in alkoholischer Lösung und nur

in geringer Menge zu, so dass die Flüssigkeit eben eine deutliche Rothfärbung annimmt. Nach jeder neuen Spritzenfüllung muss andauernd — etwa 20 bis 30 Sec. lang — umgeschüttelt werden; im anderen Falle ist die Absorption eine unvollkommene.

Beispiel:

Titer des Barytwassers empirisch, annähernd $^1/_{10}$ normal. $1^{\text{cbcm}} = 0{,}104^{\text{cbcm}}$ Kohlensäure,
Gesammtinhalt der Absorptionsflasche 128^{cbcm},
Angewendetes Barytwasser 25^{cbcm}; $n = 0{,}104 \cdot 25 = 2{,}60^{\text{cbcm}}$ Kohlensäure,
Luftinhalt der Absorptionsflasche $128 - 25 = 103^{\text{cbcm}}$,
Zur Entfärbung erforderlich:
19 Spritzenfüllungen à 23^{cbcm}; $19 \cdot 23 = 437$ »
$m = 540$

Hiernach:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 2{,}6}{2{,}6 + 540} = 0{,}47 \text{ Vol. Proc.}$$

2) Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Luft der Salzsäurefabriken, in den Canal- und Schornsteingasen der Sulfatöfen, in Gasen von der chlorirenden Röstung u. a. m. unter Anwendung von Normal-Kalilauge als Absorptionsmittel und wenig Dimethyl-Anilinorange als Indicator. Das Ende der Reaction verräth sich durch einen Farbenumschlag von Hellgelb in Roth. Bei Untersuchung sehr verdünnter Gasgemenge verwendet man Zehntel-Normallösung. Verfahren und Rechnung wie bei 1.

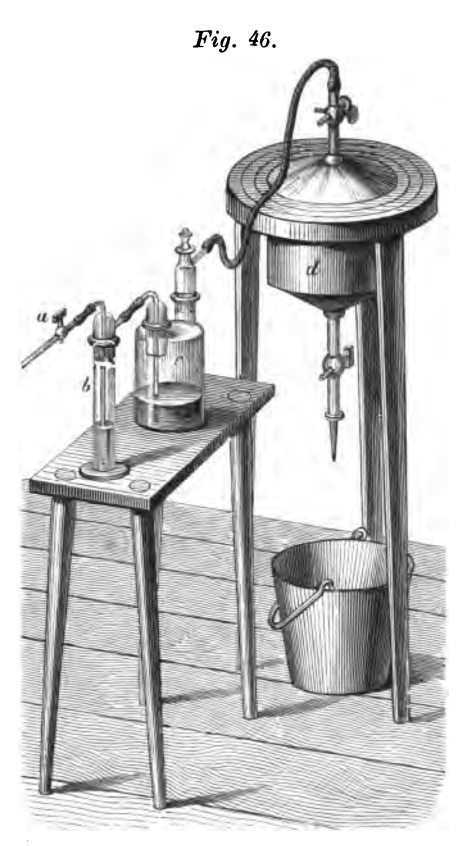
3) Bestimmung der schwefligen Säure in dünnen Röstgasen, in Rauchgasen, im Hüttenrauch u. s. w. unter Anwendung von normaler Jodlösung als Absorptionsmittel. Zusatz von klarer Stärkelösung als Indicator ist zweckmässig, aber nicht unbedingt nöthig. Die Absorption erfolgt leicht und schnell, langes Schütteln ist nicht erforderlich. Rechnung wie bei 1.

c. Apparat zur Bestimmung einzelner in minimaler Menge auftretender Bestandtheile.

Anordnung. Der Hahn *a* (Fig. 46) vermittelt die Verbindung mit der Gasentnahmestelle; als Saug- und gleichzeitig als Messapparat fungirt der Aspirator *d*, dessen oberer Hahn erforderlichenfalls mit einer die Regulirung erleichternden Mikro-

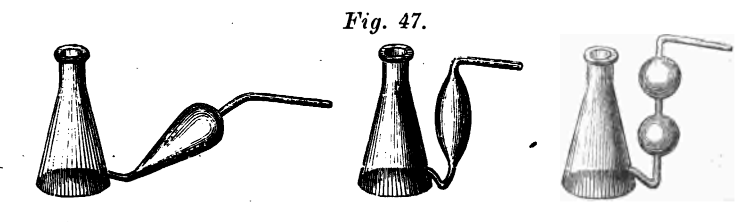
meterschraube versehen werden kann. Der Inhalt des vor jedem Versuche gänzlich mit Wasser zu füllenden Aspirators ist ein- für allemal bekannt; bei jeder Bestimmung lässt man das Wasser gänzlich abfliessen, und es entspricht somit sein Volumen immer dem Volumen des nichtabsorbirbaren Gasbestandtheils. An Stelle des Aspirators kann man sich auch einer G a s u h r mit dahinter befindlicher Saugvorrichtung bedienen; in beiden Fällen hat man jedoch dafür zu sorgen, dass der Unterdruck im Saug- und Messapparate nur ein geringer sei und eben genüge, das Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurchzuführen. Eine Verminderung des durch denselben herbeigeführten Fehlers lässt sich dadurch erreichen, dass man das Wasser nicht frei aus der Aspiratorspitze ausfliessen lässt, sondern den Ausfluss durch einen angesteckten Kautschukschlauch bewirkt, der in ein unter Wasser tauchendes Glasrohr mündet.

Fig. 46.



Zwischen den Hahn *a* und den Aspirator *d* werden die mit geeigneten Flüssigkeiten beschickten A b s o r p t i o n s g e f ä s s e eingeschaltet, die entweder die Form von *b* und *c* oder auch eine geeignete andere Form haben können. Sehr empfehlenswerth sind,

Fig. 47.



namentlich wenn es sich um hinterherige Titrirung handelt, die bekannten J. Volhard'schen und J. Volhard-H. Fresenius'schen Absorptionsgefässe (Fig. 47). Je nachdem ein oder mehrere Gase zur Absorption gebracht werden sollen und je nachdem diese leichter oder schwieriger erfolgt, wird man eines oder mehrere, gleichartige oder ungleichartige Absorptionsgefässe anzuwenden haben, und es lassen sich hierüber allgemeine Vorschriften nicht geben. Der auf der Waschflasche *c* befindliche Glasaufsatz kann lose mit Baumwolle gefüllt werden und gestattet dann die Rückhaltung theeriger und anderer verdichtbarer Producte.

Handhabung. Das Absorptionsmittel wird immer in Gestalt einer titrirten, am besten normalen Lösung und in gemessenem Ueberschuss angewendet, welchen man nach beendetem Durchgange eines bestimmten Gasvolumens mit Hilfe einer zweiten, geeigneten Titerflüssigkeit zurückmisst. Aus der Differenz ergiebt sich, dem Volumen der verbrauchten Normallösung entsprechend, das Volumen des absorbirbaren Gas-Bestandtheiles $= n$, während der nichtabsorbirbare $= m$ durch die aus dem Aspirator abgeflossene Wassermenge ausgedrückt wird. Letzterer bedarf bei genaueren Bestimmungen noch der Reduction auf den Normalzustand; im Uebrigen erfolgt die Berechnung des procentalen Gehaltes nach der Formel $\frac{100 \cdot n}{n + m}$. Die Geschwindigkeit des durch die Absorptionsflüssigkeit geführten Gasstromes richtet sich nach der Absorbirbarkeit des zu bestimmenden Gases und nach der Vollkommenheit des Absorptionsapparates. Sie ist demnach eine verschiedene und kann 1 bis 20 l Gasdurchgang pro Stunde betragen.

Anwendung:

1) Bestimmung des Ammoniaks im rohen und gereinigten Leuchtgase, in den Gasen der Kokereien, Ammoniaksodafabriken u. s. w. Als Absorptionsmittel verwendet man Normal-Schwefelsäure, zum Rücktitriren dient Normal-Kalilauge, als Indicator Cochenilletinctur oder Hämatoxylin. Man bringt die gemessene Absorptionsflüssigkeit in den Cylinder *b* (Fig. 46) und beschickt, wenigstens bei Leuchtgasuntersuchungen, die Vorlage *c* mit einer Auflösung von essigsaurem Blei zur Rückhaltung des vorhandenen Schwefelwasserstoffs. Ist auch Theer vorhanden, so lässt man das Gas vor dem Eintritt in den

Aspirator eine im Glasaufsatze von *c* befindliche Baumwollschicht passiren. Für die Bestimmung des Ammoniaks im rohen Leuchtgase und in Koksofengasen genügen 20 l, für diejenige im gereinigten Leuchtgase 100 l des Untersuchungsobjectes. Zur Abmessung des letzteren pflegt man sich einer Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung (S. 34) zu bedienen. Da das Ammoniak von der vorgelegten Säure sehr leicht aufgenommen wird, so kann der Gasdurchgang ein rascher sein und 15 bis 20 l pro Stunde betragen.

Beispiel:

Ammoniakbestimmung im gereinigten Leuchtgase.

Barometerstand (B) 730 ^{mm},	
Thermometerstand (t) 18°,	
Angewendete Normal-Schwefelsäure	20,00 ^{cbcm}
Verbrauchte Normal-Kalilauge	17,38 »
Differenz (n)	2,62 »
Durch den Gaszähler (Aspirator) gegangenes Gas (m)	100 l
d. i. corrigirt	88216 ^{cbcm}.

Hiernach beträgt der Ammoniakgehalt

a. bei Vernachlässigung der Correction:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 2,62}{2,62 + 100000} = 0,00262 \text{ Vol. Proc.,}$$

b. bei Anbringung der Correction:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 2,62}{2,62 + 88216} = 0,00297 \text{ Vol. Proc.}$$

Zu besserer Uebersicht pflegt man jedoch so geringe Gehalte nicht in Volumenprocenten, sondern in Grammen pro 100 ^{cbm} Gas auszudrücken. Das vorliegende Gas würde demnach in 100 l 2,26 g Ammoniak enthalten haben.

2) Bestimmung der salpetrigen Säure, des Chlors, des Chlorwasserstoffs, der schwefligen Säure. Man saugt ein angemessenes Volumen des Gases durch die im Ueberschuss anzuwendende Absorptionsflüssigkeit und ermittelt die Menge des aufgenommenen Bestandtheils entweder durch directes Titriren oder durch Zurückmessen des nach der Operation verbliebenen Ueberschusses an Absorptionsmittel unter Anwendung einer geeigneten Titerflüssigkeit.

a. Salpetrige Säure. Als Absorptionsmittel dient concentrirte Schwefelsäure. Man wendet ein bekanntes Volumen derselben an, hebt nach Beendigung des Versuchs einen Theil mit

der Pipette ab, lässt denselben unter einer grösseren Menge kalten Wassers ausfliessen und titrirt mit übermangansaurem Kalium.

b. Chlor. Man bewirkt die Absorption durch eine beliebige, aber sicher ausreichende Menge concentrirter Jodkaliumlösung, setzt, wenn nöthig, saures kohlensaures Natrium bis zur Abstumpfung etwa mit absorbirter freier Säure zu und titrirt das frei gewordene Jod mit arseniger Säure.

c. Chlorwasserstoff. Man bewirkt die Absorption durch ein bekanntes Volumen Normal-Kalilauge und misst den Ueberschuss mit einer Normalsäure zurück. Bei gleichzeitiger Gegenwart anderer gasförmiger Säuren kann man die Absorptionsflüssigkeit nach beendeter Operation auch mit Salpetersäure ansäuern, einen gemessenen Ueberschuss von Normal-Silberlösung, sowie etwas Eisenalaunlösung zusetzen und den Silberüberschuss mit sulfocyansaurem Ammonium zurückmessen (vergl. S. 71).

d. Schweflige Säure. Als Absorptionsmittel verwendet man ein bekanntes Volumen Normal-Jodlösung und misst den verbliebenen Ueberschuss mit arseniger Säure zurück.

In allen den hier genannten Fällen erfolgt die Berechnung wie bei der Bestimmung des Ammoniaks S. 82.

3. Gewichtsbestimmung.

Die Bestimmung der Gase durch Ueberführung in wägbare Verbindungen erfolgt nur ausnahmsweise und insbesondere in solchen Fällen, wo der zu bestimmende Bestandtheil in geringfügiger Menge vorhanden ist, volumetrische Methoden also nicht in Anwendung kommen können. Anordnung und Handhabung des Absorptionsapparates sind dabei die unter 2. B. c. (S. 79) beschriebenen und in gleicher Weise, wie dort angegeben, erfolgt im Allgemeinen die Berechnung des Resultates.

Anwendung:

Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Acetylen im Leuchtgase. Der durch eine Gasuhr oder einen Aspirator zu messende Gasstrom passirt vor dem Eintritt in die Messvorrichtung der Reihe nach zwei Volhard'sche Absorptionsapparate, deren jeder 20 ^{cbcm} einer concentrirten, ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber

enthält, hierauf ein ca. 25 ^{cm} langes, mit Platin-Asbest gefülltes und zum ganz dunklen Glühen erhitztes Verbrennungsrohr und endlich wiederum zwei je 20 ^{cbcm} ammoniakalische Silberlösung enthaltende Volhard'sche Apparate. Will man recht sicher gehen, so kann man vor und hinter dem Verbrennungsrohre, statt zwei, je drei Absorptionsgefässe einschalten. Für jede Untersuchung verwendet man ohngefähr 100 l Gas, denen man 10 bis 12 St. Zeit zum Durchgange lassen muss.

Der Inhalt der beiden vor dem Verbrennungsrohre befindlichen Vorlagen beginnt nach einiger Zeit eine erst weissliche, später etwas dunklere Trübung anzunehmen, welche durch die Ausscheidung von Acetylensilber und Schwefelsilber verursacht wird. Es gelangen in diesen Vorlagen Acetylen und Schwefelwasserstoff zur Absorption.

Schwefelkohlenstoff und andere im Leuchtgase auftretende Schwefelverbindungen werden beim Passiren des Verbrennungsrohres in Berührung mit dem heissen Platin-Asbest in Schwefelwasserstoff umgewandelt, welcher in den nachfolgenden Absorptionsgefässen zur Aufnahme gelangt und eine schwarzbraune Fällung von Schwefelsilber veranlasst.

Nach beendigter Operation vereinigt man den Inhalt der ersten und andererseits denjenigen der letzten Vorlagen, filtrirt jeden der beiden Niederschläge ab und wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus.

Der in den ersten Vorlagen enthalten gewesene Niederschlag wird hierauf auf dem Filter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wobei man behutsam verfahren und den Trichter mit einem Uhrglase bedecken muss. Es entwickelt sich unter schwachem Aufschäumen Acetylen, während der Niederschlag sich in ein Gemenge von Chlorsilber und Schwefelsilber verwandelt. Nach erfolgtem Auswaschen extrahirt man das Chlorsilber mit wenig verdünntem Ammoniak, fällt es durch Ansäuern des Filtrates mit Salpetersäure wieder aus und bringt es in bekannter Weise zur Wägung. Aus seiner Menge berechnet man das vorhanden gewesene Acetylen unter Zugrundelegung der Formel:

$$(C_2\,Ag_2\,H)_2\,O + 4\,H\,Cl = 4\,Ag\,Cl + 2\,C_2\,H_2 + H_2\,O.$$

Es entspricht

1 g Chlorsilber = 0,090680 g Acetylen,
= 78,0314 ^{cbcm} » (normal).

Das in Ammoniak unlösliche, auf dem Filter verbliebene Schwefelsilber entspricht dem vorhanden gewesenen Schwefelwasserstoff. Die Untersuchung hat ergeben, dass dasselbe kein freies Silber enthält und deshalb kann man den Niederschlag nach Verbrennung des Filters durch Glühen im Wasserstoffstrome ohne Weiteres in wägbares metallisches Silber überführen.

Es entspricht

1 g Silber = 0,148522 g Schwefel,
= 0,157811 » Schwefelwasserstoff,
= 103,6661 ^{cbcm} » (normal).

Das in den beiden hinter dem Verbrennungsrohr befindlichen Vorlagen enthaltene Schwefelsilber ist aus den übrigen im Leuchtgase enthalten gewesenen Schwefelverbindungen, dem Schwefelkohlenstoff, dem Phenylsenföl u. a., hervorgegangen. Es wird in der nämlichen Weise in Silber übergeführt, worauf man dieses zur Wägung bringt und die Umrechnung auf Schwefelkohlenstoff, als die weitaus vorwaltende Verbindung, vornimmt.

Es entspricht

1 g Silber = 0,148523 g Schwefel,
= 0,176319 » Schwefelkohlenstoff,
= 51,8326 ^{cbcm} » in Gasform (normal).

Den Gehalt des Leuchtgases an Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff pflegt man in der Regel nicht in Volumenprocenten auszudrücken, überhaupt nicht als solchen aufzuführen, sondern man begnügt sich damit, die Gewichtsmenge des in 100 ^{cbm} Gas enthaltenen Schwefels, in Grammen ausgedrückt, anzugeben. (Gesammtschwefelgehalt des Leuchtgases.) Da fernerhin die hier in Betracht kommenden Gase in verschwindend kleiner Menge im Leuchtgase auftreten, so braucht man bei der Berechnung des Resultates ihre Volumina gar nicht in Ansatz zu bringen, vielmehr setzt man den in der Gasuhr oder im Aspirator gemessenen, nichtabsorbirbaren Gastheil dem Gesammtvolumen des zur Untersuchung verwendeten Gases gleich.

Beispiel:

Barometerstand (B) 733 ^{mm},
Thermometerstand (t) 18 °,
Angewendetes Gasvolumen 107 l,
d. i. corrigirt 94787 ^{cbcm}.

Durch Wägung gefunden:

Chlorsilber	= 0,3190 g	= 24,78 ^{cbcm}	Acetylen,
Silber a	= 0,0111 »	= 1,15 »	Schwefelwasserstoff,
» b	= 0,3888 »	= 20,15 »	Schwefelkohlenstoff in Gasform.

Berechnung des Gesammtschwefelgehaltes:

Silber a	= 0,0111 g	= 0,001648 g	Schwefel
» b	= 0,3888 »	= 0,057746 »	»
	Summe	0,059394.	

100 ^{cbm} Leuchtgas enthalten 62,66 g Schwefel.

In Volumenprocenten ausgedrückt würde man gefunden haben:

Acetylen	0,02614	Vol. Proc.
Schwefelwasserstoff	0,00121	» »
Schwefelkohlenstoff	0,02126	» »

II. Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Verbrennung.

1. Gasverbrennung unter Anwendung von Luft und Palladium-Asbest.

Anordnung. Der ganze, höchst einfache Verbrennungsapparat besteht aus einem kurzen, beiderseitig rechtwinkelig abgebogenen gläsernen Capillarrohr, in welches ein Faden von mit fein zertheiltem Palladium imprägnirtem Asbest locker eingeschoben worden ist, so dass er den Durchfluss eines Gasstromes nur wenig zu behindern vermag.

Die Darstellung des Palladium-Asbestes erfolgt in nachstehender Weise: 1 g Palladium löst man in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so dass die anhaftende freie Salzsäure mit möglichster Vollkommenheit entfernt wird, und löst das erhaltene Palladium-Chlorür in möglichst wenig Wasser auf. Zu dieser concentrirten Lösung setzt man einige Cubikcentimeter einer kaltgesättigten Lösung von ameisensaurem Natrium und soviel kohlensaures Natrium, dass die Flüssigkeit stark alkalische Reaction annimmt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g recht weichen, langfaserigen Amianth, der, wenn man allen unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit aufsaugt, sich damit in eine dickbreiige Masse verwandelnd. Diese lässt man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser nieder-

schlägt. Um dasselbe zum Festhaften zu bringen, muss der so präparirte Asbest bis zur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, worauf man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Glastrichter bringen und durch gründliches Auswaschen von allen anhaftenden Salzen befreien kann, ohne dass deshalb ein Palladiumverlust einträte. Nach erfolgtem Trocknen zeigt das Präparat dunkelgraue Farbe, neigt wenig zum Abfärben und besitzt einen Palladiumgehalt von 50 Proc. Dasselbe ist von hoher chemischer Wirksamkeit, vermag in völlig trockenem Zustande Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu vereinigen, wird aber des sichereren Erfolges halber immer in erhitztem Zustande angewendet. Nach gleichem Verfahren stellt man den für andere Zwecke erforderlichen Platin-Asbest (S. 84) dar, doch genügt es, diesem einen Platingehalt von 10 bis 25 Proc. zu geben.

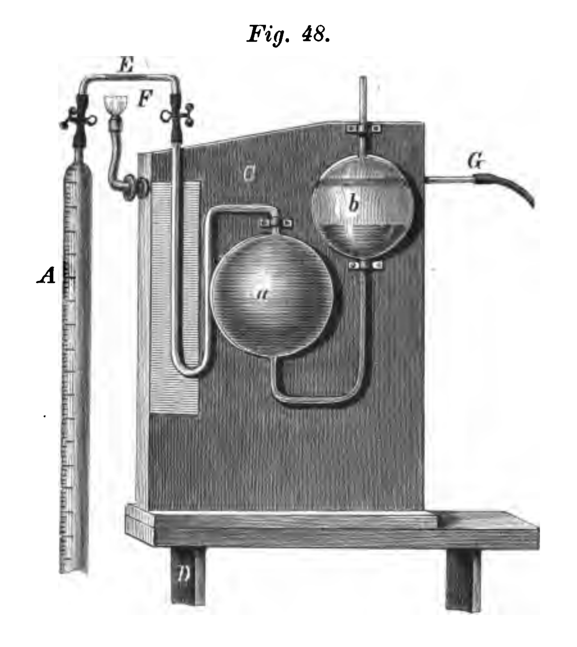
Zur Anfertigung der Verbrennungscapillaren verwendet man gläsernes Capillarrohr von ohngefähr 1 ^{mm} innerer und 5 ^{mm} äusserer Weite, welches man in Stücke von 15 bis 16 ^{cm} Länge schneidet. In diese muss der Asbestfaden vor dem seitlichen Abbiegen ihrer Enden eingeführt werden und zwar bewerkstelligt man dies in folgender Weise: Einige lose Fasern des Palladium-Asbestes legt man auf einer Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 ^{cm} neben- und aneinander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und dreht sie hierauf, indem man mit dem Finger darüber hingleitet, zum feinen, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande die Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst man an einem Ende mit der Pincette und lässt es, ohne es zu biegen oder zu knicken, von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr gleiten. Hierauf füllt man dieses mit Hilfe der Spritzflasche mit Wasser und befördert durch Aufklopfen oder durch seitliches Abfliessenlassen des Wasserfadens das Asbestschnürchen bis in die Mitte der Röhre. Zuletzt lässt man diese sammt ihrer Füllung an einem warmen Orte trocknen, biegt die beiden Rohrenden auf je 3,5 bis 4 ^{cm} Länge rechtwinkelig ab und rundet die Schnittflächen vor der Lampe.

Als Messapparat dient (Fig. 48) eine Hempel'sche Bürette *A* mit zugehöriger einfacher Absorptionspipette *C*. Letztere ist mit Wasser gefüllt und trägt, an die Rückwand ihres Holzstativs befestigt, aber nach verschiedenen Richtungen hin dreh- und verschiebbar, das in einen kleinen Specksteinbrenner aus-

laufende Messingrohr g, welches durch einen Gummischlauch mit der Gasleitung verbunden wird und zur Erzeugung einer kleinen Gasflamme F dient. Durch diese lässt sich die zwischen A und C befindliche Verbrennungscapillare E nach Belieben erhitzen; will man die Erhitzung unterbrechen, so braucht man, ohne die Flamme auszulöschen, das Rohr g nur etwas nach rückwärts zu drehen.

Handhabung. Man ermittelt durch Ablesung das Volumen des bereits in der Bürette A befindlichen brennbaren Gases,

Fig. 48.



welches im günstigsten Falle nicht mehr als 25 cbcm betragen darf, setzt die Niveauröhre auf den Zimmerboden und lässt durch Oeffnen des Quetschhahnes soviel Luft zutreten, dass das Gesammtvolumen des abgesperrten Gasgemisches nahezu, aber nicht ganz, 100 cbcm beträgt. Nach dem Zusammenlaufen des Sperrwassers bringt man es sorgfältig zur Messung. Hierauf schaltet man zwischen die Messröhre A und die Pipette C die Verbrennungscapillare E ein und erhitzt diese etwa 1 bis 2 Min. lang mit Hilfe der kleinen Gasflamme F. Die Erhitzung braucht nur eine gelinde zu sein und darf keinesfalls bis zum sichtbaren Glühen oder gar bis zum Erweichen des Glasrohres steigen. Nun kann die Verbrennung beginnen. Man giebt der Niveau-

röhre erhöhte Stellung, öffnet die Quetschhähne und führt das Gasgemenge in langsamem Strome durch den erhitzten Palladium-Asbest in die Pipette *C* über. Das dem Gasstrome entgegengerichtete Ende des Asbestschnürchens geräth hierbei in deutliches Glühen, und dieses Glühen macht sich häufig auch wieder bemerklich, wenn man die Gasprobe auf gleichem Wege in die Messröhre zurücktransportirt. Während der ganzen Operation wird das Gasflämmchen unter der Capillare belassen, im Uebrigen hat man nur darauf zu achten, dass der Durchgang des Gases nicht zu schnell erfolgt und keine Wassertröpfchen in den erhitzten Theil der Capillare gelangen, weil diese dann springen könnte. In der Regel ist bei leicht verbrennbaren Gasen die Verbrennung nach zweimaligem Hin- und Hergange der Gasprobe beendet, jedenfalls aber muss man sich davon überzeugen, ob bei nochmaliger Ueberfüllung derselben auch wirklich keine Volumenabnahme mehr eintritt. Der zuletzt verbliebene Gasrest wird gemessen und auf solche Weise die stattgehabte Contraction ermittelt. Aus ihr lässt sich entweder direct oder nach vorgenommener Entfernung der durch die Verbrennung etwa entstandenen Kohlensäure und Bestimmung der dadurch herbeigeführten Volumenabnahme die Menge des zur Verbrennung gelangten Gases berechnen.

Am leichtesten und schnellsten lässt sich auf diese Weise die Verbrennung des Wasserstoffs herbeiführen, etwas weniger leicht, aber noch immer sehr bequem, erfolgt die Verbrennung des Kohlenoxydgases, langsam und nur bei verstärkter Hitze diejenige des Aethylens, Acetylens und Benzols, gar nicht diejenige des Methans. Selbst bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses leicht verbrennlicher Gasarten hat sich die Mitverbrennung von Methan als eine zweifelhafte, mindestens ganz geringfügige, erwiesen. Der Eintritt einer Explosion ist nie beobachtet worden.

Anwendung:

1) Bestimmung des Wasserstoffs bei Abwesenheit anderer Gase. Um sich mit der Handhabung der Methode vertraut zu machen, fülle man aus einer Wasserstoffpipette (S. 61) 20 bis 25 ^{cbcm} Wasserstoff in die Messröhre, ergänze deren Gasfüllung durch Zulassen von Luft bis auf nahezu 100 ^{cbcm} und notire nach jedesmaliger sorgfältiger Ablesung beide Beträge. Hierauf führe man die Verbrennung, wie beschrieben, aus und

ermittele durch abermalige Ablesung die eingetretene Volumenabnahme. Die Verbrennung erfolgt nach der Gleichung

$$2H + O \quad = H_2O$$
$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

Da das Verbrennungsproduct sich condensirt, so gelangt auf je 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff zum Verschwinden und man findet somit das Volumen des vorhanden gewesenen Wasserstoffs, indem man die beobachtete Contraction mit $^2/_3$ multiplicirt. Da das angewendete Wasserstoffgas nie ganz rein ist, so wird das Ergebniss immer um ein Geringes zu niedrig ausfallen.

Beispiel:

Angewendeter Wasserstoff	22,8 cbcm
Wasserstoff + Luft	98,0 »
Hiernach Luft	75,2 »
Darin Sauerstoff	16,3 »
Theoretisch erforderlicher Sauerstoff	11,4 »
Angewendeter Sauerstoffüberschuss	4,9 »
Gasvolumen nach der Verbrennung	64,0 »
Contraction	34,0 »

Hiernach gefunden:

$$\frac{34 \cdot 2}{3} = 22{,}66^{\text{ cbcm}} \text{ Wasserstoff.}$$

2) Bestimmung des Wasserstoffs bei Gegenwart anderer Gase, z. B. im Wassergas, Heizgas, Generatorgas, Leuchtgas. Man entfernt und bestimmt zunächst auf dem Wege der Absorption, soweit dieselben vorhanden, der Reihe nach Kohlensäure, Aethylen (Propylen, Butylen), Benzol, Sauerstoff, Kohlenoxyd (vergl. 67), mischt das hierbei übrig bleibende Gas oder einen gemessenen Theil desselben mit einem zur Verbrennung des darin vorhandenen Wasserstoffs sicher ausreichenden Volumen Luft und führt das Gemenge über erhitzten Palladium-Asbest. In dem jetzt verbleibenden Gasreste können, als dem Untersuchungsobjecte angehörig, nur noch Methan und Stickstoff auftreten, verdünnt durch die ihrer Menge nach bekannten Restbestandtheile der zugesetzten Luft, Stickstoff und Sauerstoff.

Beispiel:

Untersuchung eines stickstoffhaltigen Heizgases, erhalten beim Betriebe von Koksgeneratoren mit Luft und Wasserdampf.

Angewendetes Gasvolumen 97,7 cbcm.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

Nach Absorption mit Kalilauge	85,7 cbcm,		
Volumenabnahme	12,0	»	= 12,28 Vol. Proc. Kohlensäure,
Nach Absorption mit Kupferchlorür	68,6	»	
Volumenabnahme	17,1	»	= 17,46 Vol. Proc. Kohlenoxyd,
Nichtabsorbirbarer Gasrest	68,6	»	

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

Da das Volumen des nichtabsorbirbaren Gasrestes zu gross ist, um bei dem beschränkten Fassungsraume der Bürette die Zumischung einer zur Verbrennung des Wasserstoffs ausreichenden Menge Luft zu gestatten, so wird für die Fortsetzung der Analyse nur ein Theil desselben verwendet.

Angewendet nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 86,44 Proc. des ursprünglichen Gasvolumens)	59,3 cbcm		
Gas + Luft	98,8	»	
Hiernach Luft	39,5	»	
Darin Sauerstoff	8,2	»	
» Stickstoff	31,3	»	
Gasvolumen nach der Verbrennung	80,5	»	
Contraction	18,3	»	
entsprechend:			
Wasserstoff (aus dem Gase)	12,2	»	= 14,43 Vol. Proc. Wasserstoff,
Sauerstoff (aus der Luft)	6,1	»	
Nichtverbrennbarer Gasrest	80,5	»	

C. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt des Gases ergiebt sich, wenn man von dem bei der Verbrennung verbliebenen, nichtverbrennbaren Gasreste die Restbestandtheile der zur Verbrennung benutzten Luft in Abzug bringt.

Nichtverbrennbarer Gasrest		80,5 cbcm.		
Darin enthalten:				
Luft-Sauerstoff (8,2 — 6,1)	2,1			
Luft-Stickstoff	31,3			
Zusammen		33,4	»	
Verbleibt als Rest Stickstoff		47,1	»	= 55,77 Vol. Proc. Stickstoff.

Gefunden:

Kohlensäure	12,28
Kohlenoxyd	17,46
Wasserstoff	14,43
Stickstoff	55,77
	99,94.

3) Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft und anderen geeigneten Gasgemengen. Man setzt dem in der Bürette abgemessenen Gase ein dessen Sauerstoff-

inhalt um mehr als das Doppelte übersteigendes Volumen Wasserstoff zu und bewirkt die Verbrennung in der Capillare. Da hierbei auf je 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserstoff zum Verschwinden gelangen, so ist, wenn man den Sauerstoffgehalt ermitteln will, die beobachtete Contraction mit $^1/_3$ zu multipliciren.

Beispiel:

Angewendete Luft	66,7 cbcm
Luft + Wasserstoff	99,2 »
Hiernach zugesetzter Wasserstoff	32,5 »
Theoretisch erforderlicher Wasserstoff	27,6 »
Angewendeter Wasserstoffüberschuss	4,9 »
Gasvolumen nach der Verbrennung	57,8 »
Contraction	41,4 »

Hiernach gefunden:

$$\frac{41,4}{3} = 13,8^{\text{cbcm}} = 20,69 \text{ Vol. Proc. Sauerstoff.}$$

4) Bestimmung des Kohlenoxyds in Rauchgasen, Hohofengasen, Brandwettern u. a. m. Man bestimmt zunächst die vorhandene Kohlensäure absorptiometrisch, setzt dem unabsorbirbaren Gasreste oder einem gemessenen Theil desselben ein bestimmtes, überschüssiges Volumen Luft zu und bewirkt die Verbrennung in der Capillare. Sie erfolgt nach dem Vorgange

$$\begin{array}{ccc} CO + O & = & CO_2 \\ 2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} & = & 2 \text{ Vol.}; \end{array}$$

demnach muss das Volumen der zugesetzten Luft mindestens das $2^1/_2$fache von demjenigen des Kohlenoxydes betragen. Die nach der Verbrennung eingetretene Contraction ist mit 2 zu multipliciren; genauer wird jedoch das Volumen des vorhanden gewesenen Kohlenoxyds gefunden, wenn man die aus seiner Verbrennung hervorgegangene Kohlensäure in der Kalipipette zur Absorption bringt und darauf die gesammte Volumenabnahme mit $^2/_3$ multiplicirt.

Die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure unter Vermittelung von Palladium- oder unter Umständen auch Platin-Asbest gewährt insbesondere dann Vortheil, wenn es sich um Bestimmung relativ kleiner Kohlenoxydbeträge handelt, wie solche in der Zimmerluft oder, nicht selten bei gleichzeitiger Gegenwart von Methan, in den Brandwettern der Steinkohlengruben aufzutreten vermögen. Die gebildete Kohlensäure kann jedoch dann nicht auf gasvolumetrischem, sondern sie muss auf titri-

metrischem Wege bestimmt werden. Man bedient sich dabei des bei der Methanbestimmung (s. d.) abgebildeten und beschriebenen Apparates, wendet aber an Stelle des mit Kupferoxyd beschickten Verbrennungsrohres ein gleichgrosses mit Platin-Asbest gefülltes und nur bis zum eben beginnenden Glühen erhitztes Rohr an, in welchem sich nur die Verbrennung des Kohlenoxydes, nicht aber diejenige des Methans, vollzieht. Die entstandene Kohlensäure wird, wie dort, in titrirtem Barytwasser aufgefangen und dessen Ueberschuss mit Normal-Oxalsäure zurückgemessen. Nach dieser Behandlung kann das Gas der Methanbestimmung unterworfen werden.

2. Gasverbrennung unter Anwendung von Luft und Kupferoxyd.

Anordnung. Der im Nachstehenden zu beschreibende, in Fig. 49 abgebildete Apparat dient ausschliesslich zur Bestimmung des Methans. Es erfolgt diese Bestimmung durch Verbrennung des Methans, Auffangung der gebildeten Kohlensäure in titrirtem Barytwasser und Rückmessung des Barytüberschusses durch Normal-Oxalsäure.

Die Abbildung veranschaulicht das Arrangement des Apparates bei der Untersuchung einer schlagwetterhaltigen Grubenluft. Die Gasprobe befindet sich in dem Transportcylinder *A* und kann daraus durch Wasserzufluss aus dem erhöht stehenden Gefässe *B* verdrängt und dem Verbrennungsapparate zugeführt werden. Zunächst tritt das Gas in die Absorptionsschlange *K*, welche nach Erforderniss auch mit dem Luftgasometer *L* oder einer Luftleitung in Verbindung gesetzt werden kann; dieselbe ist mit ganz concentrirter Kalilauge von ohngefähr 30° B gefüllt und dient zur Rückhaltung jeder Spur von Kohlensäure. Von da passirt das Gas die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Trockenflasche *S* und tritt in das eine 25^{cm} lange Schicht feingekörntes (keinesfalls sehr grobes) Kupferoxyd enthaltende Verbrennungsrohr ein, welches in dem Ofen *V* durch einen mit gleichzeitiger Gas- und Luftregulirung versehenen Vierbrenner zum vollen Rothglühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr wird auf drei Viertel seines Umfanges mit Drahtgewebe umhüllt, dieses in Abständen von mehreren Centimetern mit Drahtschlingen festgebunden, wobei man ein zu straffes Anziehen des Drahtes vermeiden muss, und dann äusserlich mit

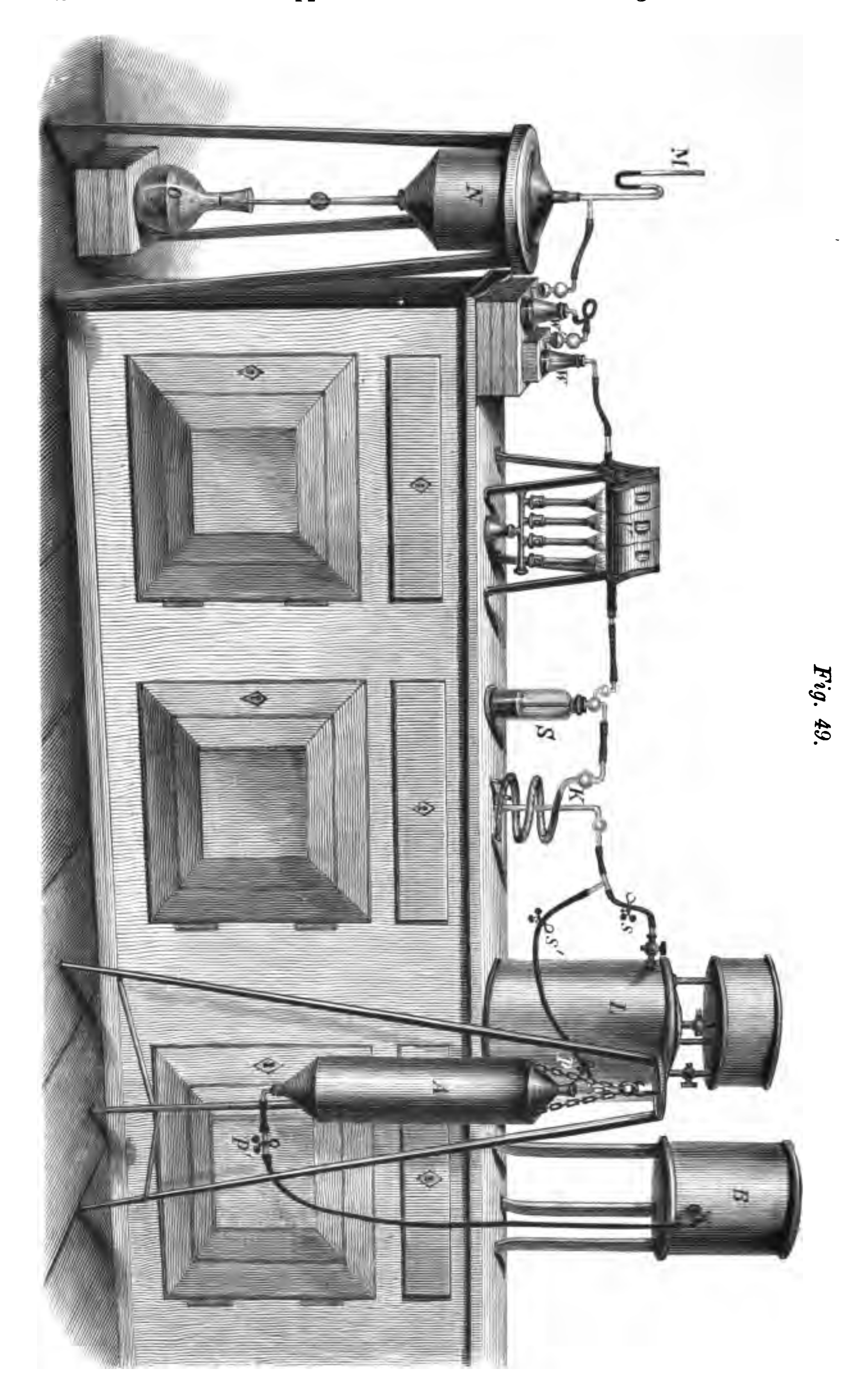


Fig. 49.

einem dickbreiigen Gemenge von feinpulveriger Chamotte und wenig fettem Thon lutirt, so dass nur das obere, nicht von Drahtnetz umhüllte Viertel frei bleibt. Derartig vorgerichtete Verbrennungsröhren besitzen bei im Uebrigen vorsichtiger Anwärmung und Abkühlung eine ausgezeichnete Haltbarkeit und bleiben oft monatelang brauchbar.

Auf seinem weiteren Wege gelangt das Gas in die Absorptionsgefässe *W* und *W'* und tritt endlich in den Aspirator *N* über, auf welchen das Quecksilbermanometer *M* aufgesetzt ist, während unter seine Ausflussspitze der zur Messung des ausgeflossenen Wassers dienende Literkolben *O* gestellt wird.

Eine Vereinfachung erfährt der Apparat, wenn derselbe zur Verbrennung kleinerer Gasvolumina dienen soll, wie solche — aus reinem Methan oder einem Gemenge von Methan und Stickstoff bestehend — den bei Gasuntersuchungen verbleibenden, nichtabsorbirbaren und auch nicht durch Vermittelung von Palladium-Asbest verbrennbaren Rest zu bilden pflegen. Angenommen, dieser Rest sei in einer Hempel'schen Bürette zur genauen Abmessung gekommen, so führt man ihn zunächst durch einfache Verdrängung in eine mit Wasser gefüllte Bunte'sche Bürette über, lässt sodann aus dieser das übrige Wasser vollkommen ablaufen, wobei das Gas sich entsprechend mit Luft verdünnt, schliesst die Hähne sofort wieder ab und spannt nun die Bürette, am bequemsten in horizontaler Lage, in ein Stativ, worauf man ihre Ausflussspitze mittelst eines Schlauchstückes an die Absorptionsschlange *K* ansetzt, den Aspirator in Gang setzt und mit seiner Hilfe das Gas nach Oeffnung beider Bürettenhähne durch den Verbrennungsapparat befördert. Die nachdringende Luft dient hierbei zum Ausspülen der Bürette und der übrigen Theile des Apparates.

Handhabung. Bevor man eine Gasverbrennung vornehmen kann, muss man die Kupferoxydfüllung des Verbrennungsrohres solange in einem Luft- oder besser in einem Sauerstoffstrome ausglühen, bis vorgelegtes, klares Barytwasser auch bei längerem Gasdurchgange nicht die mindeste Trübung mehr erleidet. Bei frischgefüllten Röhren dauert dies oft auffallend lange, und namentlich bei Anwendung von Luft kann dann ein vier- bis sechsstündiges Ausglühen nöthig werden. Ungleich schneller kommt man zum Ziele, wenn man sich eines Sauerstoffstromes bedient, oder wenn man das Kupferoxyd vor seiner Einfüllung einer längeren Abröstung in einem schräg gestellten, zum vollen Roth-

glühen erhitzten Tiegel unterwirft. Sobald das Ausglühen der Rohrfüllung beendet ist und sämmtliche Gefässe sich mit kohlensäurefreier Luft gefüllt haben, kann man die Gasverbrennung beginnen. Vorher hat man den Gasometer *L* oder die Luftleitung durch den Quetschhahn *s* abzuschliessen und dem Manometer *M* Gleichgewichtsstand zu geben.

Angenommen, es handele sich um die Untersuchung einer Gasprobe, welche der schlagwetterhaltigen Atmosphäre einer Steinkohlengrube entnommen und in dem beiderseitig wohlverschlossenen Blechcylinder *A* in's Laboratorium transportirt worden ist. Zunächst hat man die Vollpfropfen dieses Cylinders durch einfach durchbohrte Kautschukpfropfen zu ersetzen, welche in ihrer Durchbohrung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr mit Quetschhahnverschluss tragen. Man nimmt diesen Wechsel auf die Weise vor, dass man erst das eine, dann das andere Ende des Cylinders in Wasser taucht, den Vollpfropfen unter dessen Spiegel durch den durchbohrten Stopfen ersetzt und dann in diesen das bereits vorher durch Quetschhahn geschlossene Glasrohr einschiebt. Da das Sammelgefäss in der Tiefe, also bei erhöhtem atmosphärischen Druck, gefüllt worden war, so entweicht beim Oeffnen ein Theil des Gases mit polterndem Geräusch durch das Wasser, das beste Zeichen dafür, dass der Verschluss dicht gehalten hatte.

In solcher Weise vorgerichtet, wird nun der Blechcylinder *A* in sein Stativ eingehangen, worauf man an den Quetschhahn *p* den Schlauch *s'* ansteckt, *p'* aber mit dem Abflussrohr des Gefässes *B* verbindet, nachdem man ihn mit Wasser gefüllt hatte. Die Quetschhähne *p* und *p'* können nun dauernd geöffnet und zu diesem Zwecke über die Glasrohrverbindungen geschoben werden. Die Ableitung des Gases und die Regulirung des Gasstromes erfolgt einzig durch den Schraubenquetschhahn *s'*. Bevor man denselben jedoch öffnet, beschickt man die Vorlagen *W* und *W'* unter Zugabe eines Tropfens Phenolphtaleïn mit je 25 ^{cbcm} Barytwasser von annähernd normaler Stärke, wobei man sich zur Abmessung einer Schwimmerbürette mit Decimaltheilung bedient und die Verschlusspfropfen nur ganz vorübergehend öffnet. Nach Wiedereinschaltung der Vorlagen lässt man aus dem Aspirator *N* soviel Wasser ausfliessen, dass das Barytwasser in deren Kugeln emporsteigt, giesst das Ausgeflossene weg und beginnt nun die Zuleitung des zu verbrennenden Gases durch schwaches Oeffnen des Schraubenquetschhahnes *s'*. Sogleich

beginnt das Manometer *M* zu steigen; man öffnet deshalb den Abflusshahn des Aspirators *N* soweit, dass ein mässiger Unterdruck bemerkbar wird, den man während der Dauer der Verbrennung zu erhalten hat. Man regulirt endlich den Zufluss des Gases so, dass durch die Waschflasche *S* pro Minute etwa 150 Blasen gehen und der Literkolben *O* sich in 40 Minuten einmal füllt. Das ausgeflossene Wasser giesst man, während der Aspiratorhahn vorübergehend geschlossen wird, in das Gefäss *B*, bringt den leeren Kolben sogleich an seinen Platz zurück und versäumt nicht, jede Literfüllung zu notiren.

Einmal in Gang gesetzt, bedarf der Versuch nur geringer Ueberwachung. Hier und da schüttelt man den Inhalt der Absorptionsgefässe einmal um und benutzt ausserdem die Zwischenzeit dazu, Barometer- und Thermometerstand zu beobachten, sowie den Titer des Barytwassers mit Hilfe von Normal-Oxalsäure festzustellen. Auch hierbei arbeitet man mit einer Schwimmerbürette, wie denn überhaupt alle Messungen mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden müssen.

Nach einiger Zeit beginnt das in dem Gefässe *W* enthaltene Barytwasser sich zu trüben und nach und nach sammelt sich darin ein deutlicher Niederschlag an, während der Inhalt von *W'* klar bleiben oder höchstens eine ganz schwache Trübung annehmen soll. Nach der Menge des abgeschiedenen kohlensauren Bariums richtet sich das Volumen des zur Verbrennung zu verwendenden Gases; von den 10 l, welche der Cylinder *A* enthält, wird man gewöhnlich 3 bis 4, selten mehr als 6 l verbrauchen. Wenn der Versuch beendet werden soll, lässt man den Kolben *O* noch ein letztes Mal bis zur Marke voll laufen, schliesst dann den Hahn des Aspirators ab und setzt das Zuleiten des Gases noch solange fort, bis das Manometer *M* Gleichgewichtszustand zeigt. Dann wird auch der Quetschhahn *s'* sogleich geschlossen und das Volumen des durch den Apparat gegangenen Gases entspricht nun genau dem Volumen des abgeflossenen Wassers.

Es folgt nun noch die Nachoperation des Auswaschens. Man öffnet den Hahn des Aspirators aufs Neue und saugt durch den Schraubenquetschhahn *s* solange Luft durch den Apparat, bis der in den Gefässen *K* und *S* noch verbliebene Gasrest verdrängt ist. Nach Abfluss von höchstens 2 l Wasser ist dies sicher geschehen, der Apparat aber gleich für eine zweite Verbrennung vorbereitet. Zuletzt titrirt man den Inhalt der

Absorptionsgefässe *W* und *W'* mit Normal-Oxalsäure und erfährt aus der eingetretenen Verminderung des Wirkungswerthes des Barytwassers unmittelbar das Volumen der entstandenen Kohlensäure und das diesem gleiche Volumen des vorhanden gewesenen Methans in Cubikcentimetern.

Die Rechnung ist folgende:

Wenn
n = dem Volumen des gefundenen Methans,
m = dem Volumen des aspirirten Gases (ausgeflossenen Wassers) im corrigirten Zustande,
$n + m$ = dem Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases,
so beträgt der Methangehalt $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol. Proc.

Die hier beschriebene Art der Ausführung schliesst gleichzeitig die Messung des verwendeten, im vorliegenden Falle ziemlich beträchtlichen Gasvolumens in sich. Handelt es sich dagegen um die Verbrennung kleinerer Gasvolumina, welche man in einer Bürette zur genauen Abmessung bringen kann, so wird die Operation beträchtlich einfacher und kürzer. Man verbindet dann, wie dies bereits oben erwähnt wurde, die Bürette mit der Absorptionsschlange *K*, setzt den Aspirator in Thätigkeit und saugt das Gas bei geöffneten Bürettenhähnen langsam durch die glühende Kupferoxydschicht. Die nachdringende Luft bewirkt dann das Auswaschen des Apparates; die Messung des ausgeflossenen Wassers kann selbstverständlich unterbleiben, man nimmt sie eben nur annähernd vor, um eine Controle für den Verlauf des Versuches zu haben, und unterbricht das Absaugen, wenn 2, höchstens 3 l Wasser abgeflossen sind.

Bestand das untersuchte Gas nur aus Methan und Stickstoff, so ergiebt die Differenz zwischen dem Volumen des angewendeten, in der Bürette gemessenen Gases im corrigirten Zustande und demjenigen des durch Titrirung gefundenen Methans das Volumen des vorhanden gewesenen Stickstoffs.

Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung der geringsten Mengen Methan.

Anwendung:

1) Bestimmung des Methans in den schlagenden Wettern und den ausziehenden Wetterströmen der

Steinkohlenbergwerke. Verfahren, wie vorstehend beschrieben.

Beispiel:

Untersuchung des ausziehenden Wetterstroms einer schlagwetterführenden Steinkohlengrube.

Barometerstand (B) 726 mm,
Thermometerstand (t) 23°,
Titer der Oxalsäure normal; 1 cbcm = 1 cbcm Kohlensäure = 1 cbcm Methan,
Titer des Barytwassers empirisch, annähernd normal; 1 cbcm = 0,97 cbcm Normal-Oxalsäure,
Angewendetes Gasvolumen 4 l,
d. i. corrigirt (m) 3422,5 cbcm.

Angewendetes Barytwasser

Vorlage 1	25,0 cbcm,		
» 2	25,0 »		
	50,0 cbcm	= 48,5 cbcm Normal-Oxalsäure,	

Beim Rücktitriren verbrauchte Normal-Oxalsäure

Vorlage 1	13,9 cbcm,		
» 2	23,5 »		
	37,4 cbcm	= 37,4 » » »	
	Differenz (n)	11,1 cbcm.	

Somit gefunden:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 11{,}1}{11{,}1 + 3422{,}5} = 0{,}323 \text{ Vol. Proc. Methan.}$$

2) Bestimmung des Methans im Leuchtgase, in Heizgasen, Generatorgasen u. s. w. Man entfernt und bestimmt zunächst auf dem Wege der Absorption, soweit dieselben vorhanden, der Reihe nach Kohlensäure, Aethylen (Propylen, Butylen), Benzol, Sauerstoff, Kohlenoxyd (vergl. S. 67), mischt das hierbei übrig bleibende Gas oder einen gemessenen Theil desselben mit einem zur Verbrennung des darin enthaltenen Wasserstoffs sicher ausreichenden Volumen Luft und führt das Gemenge behufs Bestimmung des Wasserstoffs über gelinde erhitzten Palladium-Asbest (vergl. S. 88). Von dem verbliebenen Gasrest, in welchem, als dem Untersuchungsobjecte angehörig, nur noch Methan und Stickstoff auftreten, bringt man den übrig gebliebenen Luft-Sauerstoff und Luft-Stickstoff in Abzug, ermittelt auf diese Weise sein Volumen und füllt ihn in eine Bunte'sche Bürette über, worauf er, indem man deren Wasserinhalt vollkommen abfliessen lässt, mit einem fernerweiten, beliebigen Luftquantum verdünnt wird. Zuletzt saugt man den Büretteninhalt in beschriebener Weise durch glühendes Kupferoxyd, bestimmt

die entstandene Kohlensäure durch Titrirung und findet auf solche Weise das Methan, sowie aus der Differenz den vorhanden gewesenen Stickstoff.

Die in untergeordneter Menge im untersuchten Gase auftretenden Bestandtheile, wie z. B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Acetylen, werden unter Anwendung eines besonderen, grösseren Gasvolumens theils auf titrimetrischem (S. 81), theils gewichtsanalytischem Wege (S. 83) bestimmt.

Beispiel:

Untersuchung von Leuchtgas.

Angewendetes Gasvolumen 99,1 ^{cbcm}.

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

(Correction nicht erforderlich.)

Nach Absorption mit Kalilauge	97,7 ^{cbcm},			
Volumenabnahme	1,4 »	= 1,41	Vol. Proc.	Kohlensäure,
Nach Absorption mit Bromwasser und Beseitigung des Bromdampfes in der Kalipipette	93,9 »			
Volumenabnahme	3,8 »	= 3,83	» »	Aethylen, Propylen, Butylen,
Nach Absorption mit rauchender Salpetersäure und Beseitigung des Untersalpetersäuredampfes in der Kalipipette	92,9 »			
Volumenabnahme	1,0 »	= 1,01	» »	Benzoldampf,
Nach Absorption mit alkalischer Pyrogallussäure (oder Phosphor)	92,6 »			
Volumenabnahme	0,3 »	= 0,30	» »	Sauerstoff,
Nach Absorption mit Kupferchlorür	86,5 »			
Volumenabnahme	6,1 »	= 6,15	» »	Kohlenoxyd,
Nichtabsorbirbarer Gasrest	86,5 »			

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

(Correction nicht erforderlich.)

Von dem verbliebenen nichtabsorbirbaren Gasreste im Betrage von 86,5 ^{cbcm} wird ohngefähr die Hälfte für eine etwaige Controluntersuchung in einer zweiten Bürette abgesperrt, der übrige Theil aber mit einem ausreichenden Volumen Luft gemischt und über erhitztem Palladium-Asbest der Verbrennung unterworfen.

Angewendetes nichtabsorbirbares Gas (entsprechend 46,51 cbcm des ursprünglichen Gases)	40,6 cbcm	
Gas + Luft	99,0 »	
Hiernach Luft	58,4 »	
Darin Sauerstoff	12,1 »	
» Stickstoff	46,3 »	
Gasvolumen nach der Verbrennung	65,7 »	
Contraction	33,3 »	
Entsprechend:		
Wasserstoff (aus dem Gase)	22,2 »	= 47,73 Vol. Proc. Wasserstoff,
Sauerstoff (aus der Luft)	11,1 »	
Durch Palladium-Asbest nicht verbrennbarer Gasrest	65,7 »	
Darin enthalten:		
Luft-Sauerstoff (12,1 — 11,1) = 1,0		
Luft-Stickstoff = 46,3		
zusammen	47,3 »	
Verbleibt Rest Methan + Stickstoff	18,4 »	

C. Bestimmung des Methans und des Stickstoffs.

(Correction erforderlich.)

Der durch Luft und Palladium-Asbest nicht verbrennbare Gasrest im Betrage von 65,7 cbcm wird in eine Bunte'sche Bürette übergeführt und hierauf durch Luft und Kupferoxyd verbrannt.

Barometerstand (B) 736 mm,		
Thermometerstand (t) 20°,		
Titer der Oxalsäure normal;	1 cbcm	= 1 cbcm Methan,
Titer des Barytwassers empirisch, annähernd normal;	1 »	= 1,04 cbcm Normal-Oxalsäure,
Ursprünglich angewendetes Gas	99,1 cbcm	= 87,3 cbcm corr.,
In 46,51 cbcm (= 40,97 cbcm corr.) desselben enthalten Methan + Stickstoff	18,4 »	= 16,2 » »

Angewendetes Barytwasser:

Vorlage 1	25,0 cbcm,	
» 2	25,0 »	
	50,0 cbcm	= 52,0 cbcm Normal-Oxalsäure,

Beim Rücktitriren verbrauchte Normal-Oxalsäure:

Vorlage 1	12,2 cbcm,		
» 2	25,2 »		
	37,4 cbcm	= 37,4 » » »	
	Differenz	14,6 cbcm	= 35,63 Vol. Proc. Methan,
Methan + Stickstoff		16,2 cbcm,	
Methan		14,6 »	
	Differenz	1,6 cbcm	= 3,90 Vol. Proc. Stickstoff.

Gefunden:

Kohlensäure	1,41	Vol. Proc.
Aethylen, Propylen, Butylen	3,84	» »
Benzoldampf	1,01	» »
Sauerstoff	0,30	» »
Kohlenoxyd	6,15	» »
Wasserstoff	47,73	» »
Methan	35,63	» »
Stickstoff	3,90	» »
	99,97.	

Verzeichniss bewährter Bezugsquellen für Apparate zu Zwecken der technischen Gasanalyse.

Seite des Buches.	Gegenstand.	Ungefährer Preis.		Firma.	Ort.
		ℳ	₰		
81	Absorptionsapparat n. Volhard, 10 cm h.	1	—	Dr. Rob. Muencke	Berlin, NW., Luisenstrasse 58.
»	» » Volhard-Fresenius, 10 cm h.	1	—	» » »	» » » » »
67	Absorptionsflasche n. W. Hesse, 0,6 l Inh.	1	—	Emil Keller	Schwarzenberg, Sachsen.
»	Bürette mit Glashahn dazu	3	—	» »	» »
60	Absorptionspipette n. W. Hempel, einfach	4	50	Oskar Leuner	Dresden, K. Polytechnikum.
61	» » » » tubulirt	6	—	» »	» » »
62	» » » » zusammengesetzt	6	—	» »	» » »
93	Absorptionsschlange n. Cl. Winkler, gross	5	—	F. Hugershoff	Leipzig, Schillerstrasse 3.
»	» » » » klein	1	50	» »	» » »
76	Apparat z. Gasuntersuchung n. G. Lunge, v. Verf. abgeänd.	6	—	» »	» » »
53	» » » » H. Orsat-F. Fischer	70	—	W. Apel	Göttingen.
»	» » » » H. Orsat-R. Muencke	75	—	Dr. Rob. Muencke	Berlin, NW., Luisenstrasse 58.
55	Phosphorgefäss dazu	4	—	» » »	» » » » »
72	» » » » F. Reich	20	—	Th. Gersdorf	Freiberg, Sachsen, K. Bergacademie.
57	» » Bestimmung d. Kohlensäure n. Cl. Winkler	40	—	F. Hugershoff	Leipzig, Schillerstrasse 3.
58	» » » » Sauerstoffs n. O. Lindemann, v. Verf. abgeändert	45	—	» »	» » »
»	mit Phosphorfüllung	55	—	» »	» » »
17	Aspirator, 12—15 l Inh., mit Manometer in Messingfassung u. Holzstativ n. Cl. Winkler	46	50	» »	» » »
26	Barometer n. R. Bunsen, nicht gefüllt	6	—	C. Desaga	Heidelberg.
»	» » » » gefüllt	12	—	» »	»
»	Halter dazu	5	50	» »	»
»	Senkel »	1	50	» »	»
»	Thermometer dazu	4	—	» »	»
»	» -Aneroïd, n. Naudet	70	—	Johannes Greiner	München, Neuhauserstrasse 49.

Seite des Buches.	Gegenstand.	Ungefährer Preis. ℳ	₰	Firma.	Ort.
26	Correctionsapparat	28	50	F. Hugershoff	Leipzig, Schillerstrasse 3.
16	Doppelaspirator n. R. Muencke	110	—	Dr. Rob. Muencke	Berlin, NW., Luisenstrasse 58.
48	Gasbürette n. H. Bunte, ohne Wassermantel	12	—	Johannes Greiner	München, Neuhauserstrasse 49.
»	» » » » mit »	14	—	» »	» » »
»	Stativ dazu	12	—	» »	» » »
59	Gasbürette n. W. Hempel, ohne Wassermantel	10	—	Oskar Leuner	Dresden, K. Polytechnikum.
62	» » » » mit »	15	—	» »	» » »
63	» » » » abgeänd. Winkler'sche	15	—	» »	» » »
46	Gasbürette n. M. Honigmann	8	—	Johannes Greiner	München, Neuhauserstrasse 49.
	Cylinder dazu, 6 cm weit	1	50	» »	» » »
42	Gasbürette n. Cl. Winkler	16	—	F. Hugershoff	Leipzig, Schillerstrasse 3.
»	Stativ dazu	26	—	» »	» » »
33	Gasuhr, Experimentir-	120	—	S. Elster	Berlin, NO., Neue Königstr. 67/68.
34	» » mit selbstthätiger Absperrung	135	—	» »	» » » » » »
33	» mit arbiträrer Theilung	110	—	L. A. Riedinger	Augsburg.
31	Kathetometer mit Fernrohr	85	—	C. Desaga	Heidelberg.
21	Sammelgefäss aus Zinkblech, lackirt, mit Charnierverschluss, Ketten u. Ring zum Aufhängen	8	—	Th. Gersdorf	Freiberg, Sachsen, K. Bergacademie.
15	Sauger n. Finkener	3	—	Dr. Rob. Muencke	Berlin, NW., Luisenstrasse 58.
8	Saugrohr mit Wasserkühlung aus Kupfer	20	—	Th. Gersdorf	Freiberg, Sachsen, K. Bergacademie.
18	Saug- u. Messapparat, selbstthätiger, n. Bonny	80	—	Cornel Heinz	Aachen, Templergraben 3.
26	Thermometer, — 5 bis + 50° in $^1/_{10}$	18	—	Dr. H. Geissler Nachf. (Franz Müller)	Bonn a. Rh.
87	Verbrennungspipette n. Cl. Winkler	7	50	Oskar Leuner	Dresden, K. Polytechnikum.
93	Vierbrenner mit Stativ u. Thonkacheln	30	—	Dr. Rob. Muencke	Berlin, NW., Luisenstrasse 58.
13	Wasserluftpumpe n. R. Bunsen	18	—	C. Desaga	Heidelberg.
61	Wasserstoffpipette n. W. Hempel	6	50	Oskar Leuner	Dresden, K. Polytechnikum.
14	Wasserstrahlpumpe n. H. Fischer	30	—	Dr. Rob. Muencke	Berlin, NW., Luisenstrasse 58.



ANHANG.



1. Atomgewichte.

Name des Elementes.	Symbol.	Atom-gewicht.	Name des Elementes.	Symbol.	Atom-gewicht.
Aluminium . . .	*Al*	27,01	Magnesium	*Mg*	23,96
Antimon	*Sb*	119,96	Mangan	*Mn*	53,91
Arsen	*As*	74,92	Natrium	*Na*	22,99
Barium	*Ba*	136,76	Nickel	*Ni*	57,96
Blei	*Pb*	206,47	Palladium	*Pd*	105,74
Bor	*B*	10,94	Phosphor	*P*	30,96
Brom	*Br*	79,77	Platin	*Pt*	194,41
Calcium	*Ca*	39,99	Quecksilber . . .	*Hg*	199,71
Chlor	*Cl*	35,37	Sauerstoff	*O*	15,96
Chrom	*Cr*	52,01	Schwefel	*S*	31,98
Eisen	*Fe*	55,91	Silber	*Ag*	107,67
Fluor	*F*	18,98	Silicium	*Si*	28,20
Gold	*Au*	196,19	Stickstoff	*N*	14,02
Jod	*J*	126,56	Strontium	*Sr*	87,37
Kalium	*K*	39,02	Wasserstoff . . .	*H*	1,00
Kobalt	*Co*	58,89	Wismuth	*Bi*	207,52
Kohlenstoff . . .	*C*	11,97	Zink	*Zn*	64,90
Kupfer	*Cu*	63,17	Zinn	*Sn*	117,70

2. Berechnete Volumengewichte und Litergewichte der Gase.

Name des Gases.	Molekularformel.	Volumengewicht.	1 l Gas wiegt im Normalzustande Gramm:
Acetylen	C_2H_2	12,970	1,1621
Aethan	C_2H_6	14,970	1,2413
Aethylen	C_2H_4	13,970	1,2517
Ammoniak	H_3N	8,510	0,7625
Antimonwasserstoff	H_3Sb	62,545	5,6040
Arsenwasserstoff	H_3As	38,960	3,4908
Benzol	C_6H_6	38,910	3,4863
Butylen	C_4H_8	27,940	2,5034
Chlor	Cl_2	35,370	3,1691
Chlorwasserstoff	HCl	18,185	1,6293
Cyan	$(CN)_2$	25,990	2,3287
Cyanwasserstoff	HCN	13,495	1,2091
Fluorsilicium	SiF_4	52,055	4,6641
Kohlenoxyd	CO	13,965	1,2512
Kohlenoxysulfid	COS	29,955	2,6839
Kohlensäure	CO_2	21,945	1,9663
Luft, atmosphärische [1]	—	14,422	1,2922
Methan	CH_4	7,985	0,7154
Phosphorwasserstoff	H_3P	16,980	1,5214
Propylen	C_3H_6	20,955	1,8775
Salpetrige Säure	N_2O_3	37,960	3,4012
Sauerstoff	O_2	15,960	1,4300
Schwefelkohlenstoff	CS_2	37,965	3,4017
Schwefelwasserstoff	H_2S	16,990	1,5223
Schweflige Säure	SO_2	31,950	2,8627
Stickstoff	N_2	14,020	1,2562
Stickstoffdioxyd	NO_2	22,970	2,0581
Stickstoffoxyd	NO	14,990	1,3431
Stickstoffoxydul	N_2O	22,000	1,9712
Wasser	H_2O	8,980	0,8046
Wasserstoff	H_2	1,000	0,0896

[1]) Der Berechnung des Volumen- und Litergewichtes der atmosphärischen Luft ist der von Ph. v. Jolly ermittelte Durchschnitts-Sauerstoffgehalt derselben im Betrage von 20,745 Vol. Proc. zu Grunde gelegt worden.

3. Volumenveränderung bei der Verbrennung von Gasen in Sauerstoff.

Name des Gases.	Molekularformel.	Bei der Verbrennung erfordern		Bei der Verbrennung geben		Gasvolumen			Contraction			
		brennbares Gas.	Sauerstoff.	Wasserdampf, sich condensirend.	Kohlensäure.	vor der Verbrennung.	nach der Verbrennung.	nach der Verbrennung und Absorption der Kohlensäure.	nach der Verbrennung.	brennbares Gas = Contraction mal.	nach der Verbrennung und Absorption der Kohlensäure.	brennbares Gas = Contraction mal.
		Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.		Vol.	
Acetylen	C_2H_2	2	5	2	4	7	4	0	3	$\frac{2}{3}$	7	$\frac{2}{7}$
Aethan	C_2H_6	2	7	6	4	9	4	0	5	$\frac{2}{5}$	9	$\frac{2}{9}$
Aethylen	C_2H_4	2	6	4	4	8	4	0	4	$\frac{1}{2}$	8	$\frac{1}{4}$
Benzol	C_6H_6	2	15	6	12	17	12	0	5	$\frac{2}{5}$	17	$\frac{2}{17}$
Butylen	C_4H_8	2	12	8	8	14	8	0	6	$\frac{1}{3}$	14	$\frac{1}{7}$
Kohlenoxyd...	CO	2	1	—	2	3	2	0	1	2	3	$\frac{2}{3}$
Methan.......	CH_4	2	4	4	2	6	2	0	4	$\frac{1}{2}$	6	$\frac{1}{3}$
Propylen	C_3H_6	2	9	6	6	11	6	0	5	$\frac{2}{5}$	11	$\frac{2}{11}$
Wasserstoff...	H_2	2	1	2	—	3	0	—	3	$\frac{2}{3}$	—	—

4. Verbrennungswärme fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe

für 1 k Substanz, ausgedrückt in Calorien, deren eine 1 k Wasser von 0° auf 1° erwärmt.

1 k Substanz	Verbrennend zu		Entwickelt Wärme Cal.	Beobachter.
Acetylen, C_2H_2	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$2\,CO_2 + H_2O$	11945,0	Thomsen.
»	» » Wasserdampf	»	11529,6	»
Aethan, C_2H_6	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$2\,CO_2 + 3\,H_2O$	12444,4	»
»	» » Wasserdampf	»	11364,3	»
Aethylen, C_2H_4	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$2\,CO_2 + 2\,H_2O$	11957,1	»
»	» » Wasserdampf	»	11185,9	»
Arsen	Arseniger Säure	As_2O_3	1030,5	»
Benzol, C_6H_6	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$6\,CO_2 + 3\,H_2O$	10330,7	»
»	» » Wasserdampf	»	9915,3	»
Blei	Bleioxyd	PbO	243,0	»
Eisen	Eisenoxydul	FeO	1352,6	Favre und Silbermann.
»	Eisenoxyduloxyd	Fe_3O_4	1582,0	» » »
»	Eisenoxyd	Fe_2O_3	2028,0	» » »
Kalium	Kaliumoxyd	K_2O	1745,0	Woods.
Kohle, Holzkohle	Kohlenoxyd	CO	2473,0	Favre und Silbermann.
» »	Kohlensäure	CO_2	8080,0	» » »
» Zuckerkohle	»	»	8039,8	» » »
» Gasretortenkohle	»	»	8047,3	» » »
» Hohofengraphit	»	»	7762,3	» » »
» natürlicher Graphit	»	»	7796,6	» » »
» Diamant	»	»	7770,1	» » »
Kohlenoxyd	Kohlensäure	CO_2	2441,7	Thomsen.
Kupfer	Kupferoxydul	Cu_2O	321,3	»

Kupfer	Kupferoxyd	CuO	593,6	Joule.
Magnesium	Magnesiumoxyd	MgO	6077,5	Thomsen.
Mangan	Manganoxydul	MnO	1724,0	—
»	Mangandioxyd	MnO_2	2113,0	—
Methan, CH_4	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$CO_2 + 2\,H_2O$	13345,6	Thomsen.
»	» » Wasserdampf	»	11995,6	»
Phosphor	Phosphorsäure	P_2O_5	5964,5	»
Propan, C_3H_8	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$3\,CO_2 + 4\,H_2O$	12125,0	»
»	» » Wasserdampf	»	11136,3	»
Propylen, C_3H_6	Kohlensäure und flüssigem Wasser	$3\,CO_2 + 3\,H_2O$	11790,4	»
»	» » Wasserdampf	»	11019,0	»
Quecksilber	Quecksilberoxydul	Hg_2O	105,5	»
»	Quecksilberoxyd	HgO	153,3	»
Schwefel, rhomb.	Schwefliger Säure	SO_2	2221,3	»
» monoklin.	» »	»	2241,4	»
Schwefelkohlenstoff	Schwefliger Säure und Kohlensäure	$2\,SO_2 + CO_2$	3400,0	Favre und Silbermann.
Schwefelwasserstoff	Schwefliger Säure und flüss. Wasser	$SO_2 + H_2O$	2741,0	» » »
»	» » » Wasserdampf	»	2457,0	» » »
Silber	Silberoxyd	Ag_2O	27,3	Thomsen.
Silicium	Kieselsäure	SiO_2	7830,0	—
Stickstoff	Stickstoffoxydul	N_2O	— 654,3	Thomsen.
»	Stickstoffoxyd	NO	— 1541,1	»
»	Stickstoffdioxyd	NO_2	— 143,2	»
Stickstoffoxyd	»	NO_2	652,3	»
Stickstoffoxydul	Stickstoffoxyd	NO	— 564,3	»
Wasserstoff	Flüssigem Wasser	H_2O	34180,0	»
»	Wasserdampf	»	28780,0	»
Wismuth	Wismuthoxyd	Bi_2O_3	95,5	Woods.
Zink	Zinkoxyd	ZnO	1314,3	Thomsen.
Zinn	Zinnoxydul	SnO	573,6	Andrews.
»	Zinnoxyd	SnO_2	1147,0	—

5. Titerflüssigkeiten für die technische Gasanalyse.

1 Vol. Gas b. 760 mm B, 0° t, trocken.		= 1 Vol. Normallösung, enthaltend im Liter:		
Ammoniak	H_3N	2,1911 g	Schwefelsäure	H_2SO_4
»	»	2,5078 »	Kaliumhydroxyd	KOH
Chlor	Cl	4,4288 »	arsenige Säure in saurem kohlensauren Natrium	As_2O_3
»	»	11,3396 »	Jod in Jodkalium	J
Chlorwasserstoff	HCl	4,8233 »	Silber in Salpetersäure	Ag
»	»	3,4042 »	sulfocyansaures Ammonium	$H_4N \cdot CNS$
»	»	2,5078 »	Kaliumhydroxyd	KOH
Kohlenoxyd	CO	4,0222 »	Oxalsäure, sublimirt	$H_2C_2O_4$
»	»	5,6314 »	» krystallisirt	$H_2C_2O_4 + 2H_2O$
»	»	7,6468 »	Bariumhydroxyd	$Ba(OH)_2$
»	»	14,0835 »	» krystallisirt	$Ba(OH)_2 + 8H_2O$
Kohlensäure	CO_2	4,0222 »	Oxalsäure, sublimirt	$H_2C_2O_4$
»	»	5,6314 »	» krystallisirt	$H_2C_2O_4 + 2H_2O$
»	»	7,6468 »	Bariumhydroxyd	$Ba(OH)_2$
»	»	14,0835 »	» krystallisirt	$Ba(OH)_2 + 8H_2O$
Methan	CH_4	4,0222 »	Oxalsäure, sublimirt	$H_2C_2O_4$
»	»	5,6314 »	» krystallisirt	$H_2C_2O_4 + 2H_2O$
»	»	7,6468 »	Bariumhydroxyd	$Ba(OH)_2$
»	»	14,0835 »	» krystallisirt	$Ba(OH)_2 + 8H_2O$
Salpetrige Säure	N_2O_3	5,6186 »	übermangansaures Kalium	$KMnO_4$
Schweflige Säure	SO_2	11,3396 »	Jod in Jodkalium	J

6. Tabelle zur Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand.

Nach Professor Dr. **Leo Liebermann** in Budapest.

(Mit Genehmigung des Herrn Verfassers zum Abdruck gebracht.)

Anleitung zum Gebrauch der Tabelle.

Das Volumen eines Gases sei bei 742 mm Barometerstand, 18° Temperatur und in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande zu 26,2 cbcm gefunden worden. Um dasselbe auf den Normalzustand (S. 24) zu reduciren, verfährt man, wie folgt:

1) Man sucht den Temperaturgrad 18 (Columne 1 und 4) auf und bringt die für denselben verzeichnete Tension des Wasserdampfes = 15,3 mm von dem beobachteten Barometerstande = 742,0 mm in Abzug:

$$742{,}0 - 15{,}3 = 726{,}7 \text{ mm}.$$

2) Man ermittelt hierauf zunächst das Volumen, welches 1 Vol. des Gases beim Druck von 726,7 mm haben würde, indem man der Reihe nach die Zahlen 7, 2, 6, 7 in Columne 2 aufsucht und die mit denselben in die gleiche Horizontalreihe fallenden, in Columne 3 verzeichneten Zahlenwerthe unter gleichzeitiger Multiplication mit 100, beziehungsweise 10, 1, 0,1 untereinandersetzt, worauf man ihre Addition vornimmt. Also:

7	0,0086408 · 100	=	0,86408
2	0,0024688 · 10	=	0,024688
6	0,0074064 · 1	=	0,0074064
7	0,0086408 · 0,1	=	0,00086408
			0,89703848.

3) Das corrigirte Volumen eines Cubikcentimeters multiplicirt man endlich mit der Anzahl der ursprünglich gefundenen Cubikcentimeter des Gases, also im vorliegenden Falle mit 26,2:

$$0{,}89703848 \cdot 26{,}2 = \mathbf{23{,}502} \text{ cbcm}.$$

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber.	Volumen bei 0° t und 760 mm Quecksilberdruck.	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius.
0	1	0,0013157	
0	2	0,0026315	
0	3	0,0039473	
0	4	0,0052631	
0	5	0,0065789	0° = 4,5
0	6	0,0078946	
0	7	0,0092104	
0	8	0,0105262	
0	9	0,0118420	
1	1	0,0013109	
1	2	0,0026219	
1	3	0,0039328	
1	4	0,0052438	
1	5	0,0065548	1° = 4,9
1	6	0,0078657	
1	7	0,0091767	
1	8	0,0104876	
1	9	0,0117986	
2	1	0,0013061	
2	2	0,0026123	
2	3	0,0039184	
2	4	0,0052246	
2	5	0,0065307	2° = 5,2
2	6	0,0078369	
2	7	0,0091430	
2	8	0,0104492	
2	9	0,0117553	
3	1	0,0013013	
3	2	0,0026026	
3	3	0,0039039	
3	4	0,0052053	
3	5	0,0065066	3° = 5,6
3	6	0,0078079	
3	7	0,0091093	
3	8	0,0104106	
3	9	0,0117119	

Temperatur ° C.	Druck in mm Quecksilber.	Volumen bei 0° t und 760 mm Quecksilberdruck.	Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilberdruck für Grade Celsius.
4	1	0,0012965	
4	2	0,0025930	
4	3	0,0038895	
4	4	0,0051860	
4	5	0,0064825	4° = 6,0
4	6	0,0077790	
4	7	0,0090755	
4	8	0,0103720	
4	9	0,0116685	
5	1	0,0012916	
5	2	0,0025833	
5	3	0,0038750	
5	4	0,0051667	
5	5	0,0064584	5° = 6,5
5	6	0,0077501	
5	7	0,0090418	
5	8	0,0103335	
5	9	0,0116252	
6	1	0,0012868	
6	2	0,0025737	
6	3	0,0038606	
6	4	0,0051474	
6	5	0,0064343	6° = 6,9
6	6	0,0077212	
6	7	0,0090080	
6	8	0,0102949	
6	9	0,0115818	
7	1	0,0012828	
7	2	0,0025656	
7	3	0,0038484	
7	4	0,0051312	
7	5	0,0064140	7° = 7,4
7	6	0,0076968	
7	7	0,0089796	
7	8	0,0102624	
7	9	0,0115452	

Register.

Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.




31805
TP754
W72






MAYER & MÜLLER

